

PETITO

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 11-156928-00000-0000

Fecha: 2011-11-17 16:02:34
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACIONDep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve. 378 FASENACIONALI
Folios: 189

ón

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

①

SOLICITUD DE :

☒

Patente de Invención

☐

Patente de Modelo de Utilidad

☒

Capítulo I.

☐

Capítulo II.

②

SOLICITANTE
(71)

Nombre: BAYER CROPSOURCE AG

Dirección: Alfred-Nobel-Strasse 50 40789 Monheim (DE)

Nacionalidad o Domicilio: Alemania

Lugar de Constitución: Alemania

Teléfono:

Fax:

E-Mail

IDENTIFICACION

C.C.

☐

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

③

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: ALVARO CORREA ORDOÑEZ

Dirección: Avenida 82 No. 10-62 Piso 5

Teléfono: 6341500

Fax: 3762211

E-Mail: alvaro.correa@bakermckenzie.com

IDENTIFICACION

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número 79.143.366 Usaguén TP 20281

En caso de haber presentado poder general para asuntos que se adelanten ante la Delegatura de propiedad Industrial, sírvase indicar el número de radicación (del poder):

④

INVENTOR (ES)
(72)

Nombre: BARTELS, Guenter; BECKER, Angela; BENTING, Juergen ; BRAUN, Christoph-Andreas; DAHMEN, Peter; DESBORDES, Philippe; DUBOST, Christophe ;GARY, Stéphanie, GÖRGENS, Ulrich; HADANO, Hiroyuki ;HARTMANN, Benoît; KNOBLOCH, Thomas; KOSTEN, Marc; LUI, Norbert ; MEISSNER, Ruth; PAZENOK, Sergiy RAMA, Rachel; VOERSTE, Arnd; WACHENDORFF-NEUMANN, Ulrike.

Dirección: Alfred-Nobel-Strasse 50 40789 Monheim (DE)

Nacionalidad o Domicilio: Alemania

⑤ PCT (85)

Solicitud Internacional No. PCT/EP2010/056521

Fecha 12/05/2010

Publicación Internacional No. WO/2010/130767

Fecha 18/11/2010

⑥ Título (54)

Derivados fungicidas de pirazol carboxamidas

⑦

Clasificación Internacional (51)

C07D 231/16 , A01N 43/50 , C07D 401/12.

⑧

Prioridad

SI

☒

NO

☐

(33) País de Origen

09356035.7

09356058.9

61/286,176

(32) Fecha

15/05/2009

19/11/2009

14/12/2009

(31) Número de Solicitud

EP

EP

US

⑨

Comprobante de pago No.

11-104083, 11-0098037, 11-0098081, 11-0098082, 11-0042678

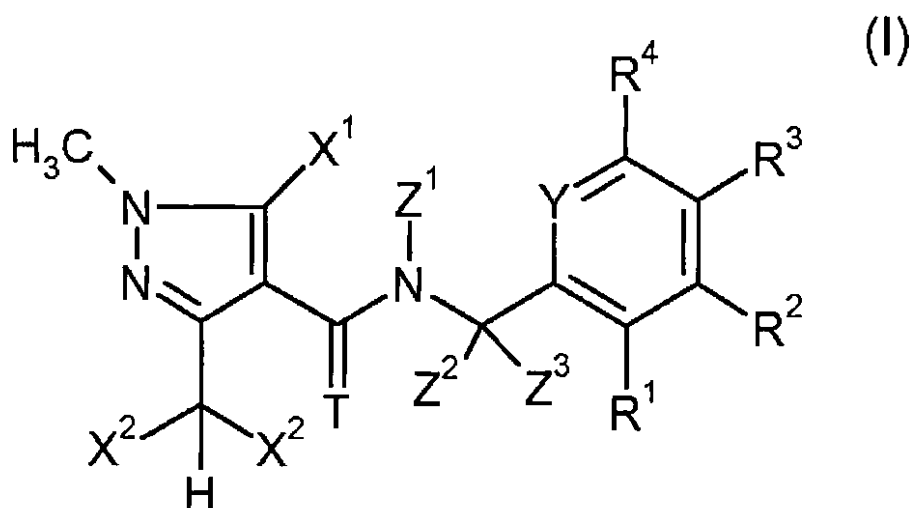
Fecha 24/10/2011, 05/10/2011, 05/10/2011, 05/10/2011, 05/05/2011

10

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☒ Poderes, si fuere el caso. *Ver radicado No. 10-099960 del 13 de Agosto de 2010.*
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen preliminar (IPEA)
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12 x 12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- ☒ Otros: Extractos

11 FIGURA CARATERISTICA



12 Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: ALVARO CORREA ORDOÑEZ

FIRMA:

C.C. 79.143.366 de Usaquén T.P. 20.281
BOGALM/BOGDMS-841686-V1-P2011_000039-PETITORIO DE NUESTRA REFERENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 104083

Bogotá D.C., Octubre 24 de 2011 - 16:26:54

RECIBIDO DE : BAKER & MCKENZIE

NI 900.034.906

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	410784006	24/10/2011	109.525.000.00

*** Conceptos Pagados ***

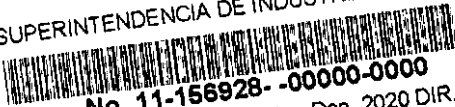
CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. LINDITARIO	Vr. CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	571.000.00	571.000.00
			\$571.000.00

SON: **QUINIENTOS SETENTA Y UN MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable:

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-156928- -00000-0000

Fecha: 2011-11-17 16:02:34
Tra. 11 PATENTE IYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR. NUEVAS CR
Eve: 378 FASE NACIONAL I
Folios: 189

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Octubre 24 de 2011 - 16:27:13

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0098037

Bogotá D.C., Octubre 05 de 2011 - 17:08:26

RECIBIDO DE : BAKER & MCKENZIE

NI 900.034.906

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	412134424	04/10/2011	79.821.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	7.000.00	7.000.00
				\$7.000.00

SON: **SIETE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-156928- -00000-0000

Fecha: 2011-11-17 16:02:34
Tra. 11 PATENTE IYII
Act. 411 PRESENTACIONDep. 2020 DIR NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 189

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C. - Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

, Octubre 5 de 2011 - 17:08:48

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

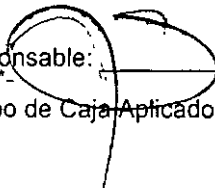
 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 11 - 0098081
		Bogotá D.C., Octubre 05 de 2011 - 17:08:26

RECIBIDO DE : BAKER & MCKENZIE NI 900.034.906

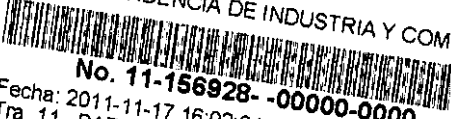
*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	412134424	04/10/2011	79.821.000.00

*** Conceptos Pagados ***			
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	21 CERTIFICACIONES	14.000.00
			14.000.00
			\$14.000.00

SON: **CATORCE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: 

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 11-156928- -00000-0000
Fecha: 2011-11-17 16:02:34 Dep. 2020 DIR. NUEVASCR
Tra. 11 PATENTE IYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 189

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0098082

Bogotá D.C., Octubre 05 de 2011 - 17:08:26

RECIBIDO DE : BAKER & MCKENZIE

NI 900.034.906

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	412134424	04/10/2011	79.821.000.00

*** Conceptos Pagados ***

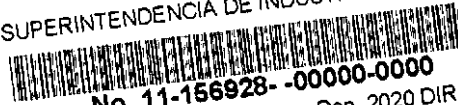
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	21 CERTIFICACIONES	14.000.00	14.000.00
				\$14.000.00

SON: **CATORCE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable:

Recibo de Caja Apleado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-156928-00000-0000

Fecha: 2011-11-17 16:02:34
Tra. 11 PATENTE IYII
Act. 411 PRESENTACIONDep. 2020 DIR. NUEVAS CR
Eve: 378 FASE NACIONAL I
Folios: 189

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

, Octubre 5 de 2011 - 17:08:48

2011/006

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0042678

Bogotá D.C., Mayo 05 de 2011 - 07:17:18

RECIBIDO DE : BAKER & MCKENZIE

NI 900.034.906

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	444391496	04/05/2011	78.375.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
I 50005-01-01	SOLICITUDES	1641 S.DISTINTIVO INSCRIPCION AFECTACION (CB.NOMBRE, DOMICIL)	289.000.00	289.000.00
				\$289.000.00

SON: **DOSCIENTOS OCHENTA Y NUEVE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-156928-00000-0000

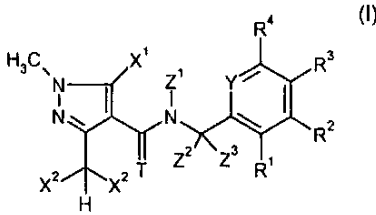
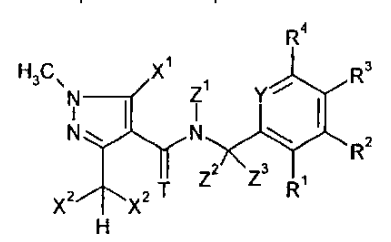
Fecha: 2011-11-17 16:02:34 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTE(YII) Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 189

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Mayo 5 de 2011 - 07:17:46

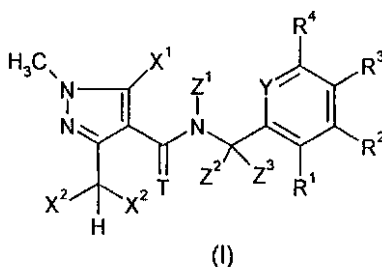
 Industria y Comercio		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES TARJETA ARCHIVO PROPIETARIOS	
SUPERINTENDENCIA		PATENTE DE INVENCION	PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD
(21) N° de solicitud:		(22) Fecha de solicitud:	
(51) Clasificación Internacional :			
(71) Solicitante(s) BAYER CROPS SCIENCE AG			
(72) Inventor(es) BARTELS, Guenter; BECKER, Angela; BENTING, Juergen ; BRAUN, Christoph-Andreas; DAHMEN, Peter; DESBORDES, Philippe; DUBOST, Christophe ;GARY, Stéphanie, GÖRGENS, Ulrich; HADANO, Hiroyuki ;HARTMANN, Benoit; KNOBLOCH, Thomas; KOSTEN, Marc; LUI, Norbert ; MEISSNER, Ruth; PAZENOK, Sergiy RAMA, Rachel; VOERSTE, Arnd; WACHENDORFF-NEUMANN, Ulrike.			
(74) Apoderado: ALVARO CORREA ORDOÑEZ			
(30) Prioridad	(31) No. Prioridad	(32) Fecha	(33) País
	09356035.7	15/05/2009	EP
	09356058.9	19/11/2009	EP
	61/286,176	14/12/2009	US
(85) Fecha inicio fase nacional: 15/12/2011		(87) Publicación internacional	
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT		Fecha: 18/11/2010	
Fecha de presentación de la solicitud: 12/05/2010		N° publicación: WO/2010/130767	
No. de solicitud PCT/EP2010/056521			
(54) Título: Derivados fungicidas de pirazol carboxamidas			

Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES TARJETA ARCHIVO TEMATICO	
SUPERINTENDENCIA PATENTE DE INVENCION ☐ PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD ☐ DISEÑO INDUSTRIAL ☐	
(21) N° de solicitud: (22) Fecha de solicitud:	 (I)
(51) Clasificación Internacional:	
(71) Solicitante(s) BAYER CROSCIENCE AG	
(72) Inventor(es) BARTELS, Guenter; BECKER, Angela; BENTING, Juergen ; BRAUN, Christoph-Andreas; DAHMEN, Peter; DESBORDES, Philippe; DUBOST, Christophe ;GARY, Stéphanie, GÖRGENS, Ulrich; HADANO, Hiroyuki ;HARTMANN, Benoit; KNOBLOCH, Thomas; KOSTEN, Marc; LUI, Norbert ; MEISSNER, Ruth; PAZENOK, Sergiy RAMA, Rachel; VOERSTE, Amd; WACHENDORFF-NEUMANN, Ulrike.	
(74) Apoderado: ALVARO CORREA ORDOÑEZ	
(30) Prioridad (31) No. Prioridad 32) Fecha (33) País	
	09356035.7 15/05/2009 EP
	09356058.9 19/11/2009 EP
	61/286,176 14/12/2009 US
(85) Fecha límite inicio fase nacional: 15/12/2011	(87) Publicación internacional:
(86) Datos relativos a la presentación de la solíc. PCT	Fecha: 18/11/2010
Fecha de presentación de la solicitud: 12/05/2010	No. Publicación : WO/2010/130767
No. de solicitud PCT/EP2010/056521	
(54) Título: Derivados fungicidas de pirazol carboxamidas	
(57) Resumen: La presente invención se refiere a derivados de fórmula (1), donde Y representa CR ⁵ o N, T representa S u O, X1 y X2 representa un átomo de cloro o de flúor y Z1 representa un ciclopropilo sustituido o sin sustituir ; Su procedimiento de preparación, su uso como agentes activos fungicidas y/o antimicotoxinas y/o insecticidas y/o nematocidas, particularmente en forma de composiciones fungicidas, y a métodos para luchar contra hongos fitopatogénicos, particularmente de plantas, usando estos compuestos o composiciones.	
 (I)	
CONTINUA AL RESPALDO ...	

(21) N° de solicitud:				(51) Int Cl:	
22) Fecha de solicitud:				(71) Solicitante(s) BAYER CROPSCIENCE AG	
(30) Prioridad	(31) No. Prioridad	32) Fecha	(33) País	(72) Inventor(es)	
	09356035.7	15/05/2009	EP	BARTELS, Guenter; BECKER, Angela; BENTING, Juergen ; BRAUN, Christoph- Andreas; DAHMEN, Peter; DESBORDES, Philippe; DUBOST, Christophe ; GARY, Stéphanie; GÖRGENS, Ulrich; HADANO, Hiroyuki ; HARTMANN, Benoît; KNOBLOCH, Thomas; KOSTEN, Marc; LUI, Norbert ; MEISSNER, Ruth; PAZENOK, Sergiy RAMA, Rachel; VOERSTE, Arnd; WACHENDORFF-NEUMANN, Ulrike	
	09356058.9	19/11/2009	EP		
	61/286,176	14/12/2009	US		
				(74) Apoderado: ALVARO CORREA ORDOÑEZ	
(54) Título: Derivados fungicidas de pirazol carboxamidas					

Resumen:

La presente invención se refiere a derivados de fórmula (1), donde Y representa CR⁵ o N, T representa S u O, X¹ y X² representa un átomo de cloro o de flúor y Z¹ representa un ciclopropilo sustituido o sin sustituir ; Su procedimiento de preparación, su uso como agentes activos fungicidas y/o antimicotoxinas y/o insecticidas y/o nematocidas, particularmente en forma de composiciones fungicidas, y a métodos para luchar contra hongos filopatógenicos, particularmente de plantas, usando estos compuestos o composiciones.



ADVANCE E-MAIL

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

GUITTON, Carole
Bayer S.A.S.
Patents & Licensing Dept
14 impasse Pierre Baizet
CS 99163
F-69263 Lyon Cedex 09
FRANCE

Date of mailing (day/month/year) 06 January 2011 (06.01.2011)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference BCS 09-4008	
International application No. PCT/EP2010/056521	International filing date (day/month/year) 12 May 2010 (12.05.2010)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☒ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address DUBOST, Christophe 13 rue Villeneuve F-69004 Lyon France	State of Nationality FR	State of Residence FR
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☐ the name ☒ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address DUBOST, Christophe 4 chemin Tracol F-69260 Charbonnières-Les-Bains France	State of Nationality FR	State of Residence FR
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address ☐ Notifications by e-mail authorized	

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office	☐ the International Preliminary Examining Authority
☐ the International Searching Authority	☒ the designated Offices concerned
☐ the Authority(ies) specified for supplementary search	☐ the elected Offices concerned
	☐ other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Tolu Catherine e-mail pt05.pct@wipo.int Telephone No. +41 22 338 74 05
---	--

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
18 November 2010 (18.11.2010)

(10) International Publication Number
WO 2010/130767 A2

(51) International Patent Classification:
C07D 231/16 (2006.01) A01N 43/50 (2006.01)
C07D 401/12 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/EP2010/056521

(22) International Filing Date:
12 May 2010 (12.05.2010)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09356035.7 15 May 2009 (15.05.2009) EP
09356058.9 19 November 2009 (19.11.2009) EP
61/286,176 14 December 2009 (14.12.2009) US

(71) Applicant (for all designated States except US): BAYER
CROPSCIENCE AG [DE/DE]; Alfred-Nobel-Strasse
50, 40789 Monheim (DE).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): BARTELS,
Guenter [DE/DE]; Von-Eltz-Strasse 18A, 30938 Burg-
wedel (DE). BECKER, Angela [DE/DE]; Stratenweg 45,
40629 Düsseldorf (DE). BENTING, Juergen [DE/DE];
Amselstrasse 7, 42799 Leichlingen (DE). BRAUN,
Christoph-Andreas [DE/DE]; Benderstrasse 18, 40625
Düsseldorf (DE). DAHMEN, Peter [DE/DE]; Althebrück-
erstrasse 63, 41470 Neuss (DE). DESBORDES, Philippe
[FR/FR]; 14 rue du Docteur Mouisset, F-69006 Lyon
(FR). DUBOST, Christophe [FR/FR]; 13 rue Vil-
leneuve, F-69004 Lyon (FR). GARY, Stéphanie
[FR/FR]; 9 rue Simon Buisson, F-69410 Champagne-au-
Mont-d'Or (FR). GÖRGENS, Ulrich [DE/DE]; Fester-
strasse 37, 40882 Ratingen (DE). IADANO, Hiroyuki

[JP/JP]; 3-2-18 Gion, Shimotsuke-shi, Tochigi 329-0434
(JP). HARTMANN, Benoît [FR/FR]; 113 bis rue du
Commandant Charcot, F-69110 Sainte Foy-lès-Lyon
(FR). KNOBLÖCH, Thomas [FR/FR]; 11 domaine des
Vignes, F-69380 Chatillon d'Azergues (FR). KOSTEN,
Marc [DE/DE]; zum Leisterplatz 4, 28844 Weyhe (DE).
LUI, Norbert [DE/DE]; Am Gens Garten 2, 51519 Oden-
thal (DE). MEISSNER, Ruth [DE/DE]; Kuhlmannweg
35, 51375 Leverkusen (DE). PAZENOK, Sergiy
[UA/DE]; Wipperauer Straße 57, 42699 Solingen (DE).
RAMA, Rachel [FR/FR]; 5 rue Saint Eusèbe, F-69003
Lyon (FR). VOERSTE, Arnd [DE/DE]; Mozartstraße
3-5, 50674 Köln (DE). WACHENDORFF-NEUMANN,
Ulrike [DE/DE]; Oberer Markenweg 85, 56566 Neuwied
(DE).

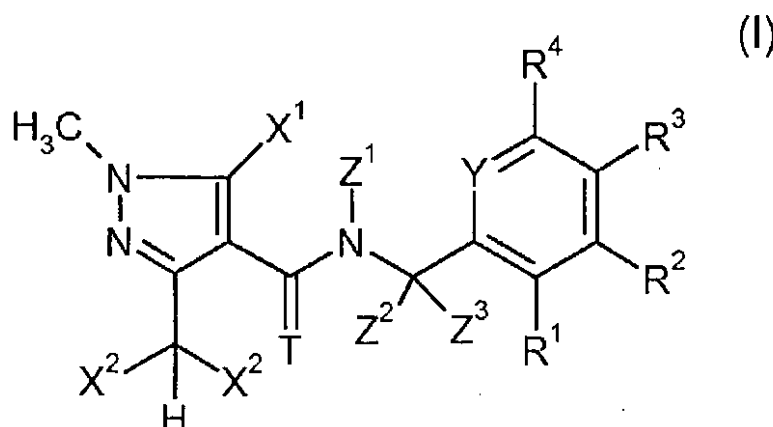
(74) Agent: GUITTON, Carole; Bayer S.A.S., Patents & Li-
censing Dept, 14 impasse Pierre Baizet, CS 99163,
F-69263 Lyon Cedex 09 (FR).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,

[Continued on next page]

(54) Title: FUNGICIDE PYRAZOLE CARBOXAMIDES DERIVATIVES



(57) Abstract: The present invention relates to pyrazole carboxamides derivatives of formula (I) wherein Y represents CR⁵ or N, T represents S or O, X¹ and X² represent a chlorine or a fluorine atom, and Z¹ represents a substituted or non-substituted cyclopropyl; Their process of preparation, their use as fungicide, and/or anti-mycotoxin active agents, and/or insecticide, and/or nematocide, particularly in the form of fungicide compositions, and methods for the control of phytopathogenic fungi, notably of plants, using these compounds or compositions.

WO 2010/130767 A2

TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). — of inventorship (Rule 4.17(iv))
Published: — without international search report and to be republished upon receipt of that report (Rule 48.2(g))

Declarations under Rule 4.17:

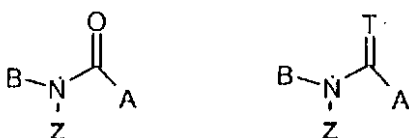
— as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii))

FUNGICIDE PYRAZOLE CARBOXAMIDES DERIVATIVES

DESCRIPTION

The present invention relates to pyrazole carboxamides derivatives, their process of preparation, their use as fungicide, and/or anti-mycotoxin active agents, and/or insecticide, and/or nematocide, particularly in the form of compositions, and methods for the control of phytopathogenic fungi, notably of plants, using these compounds or compositions.

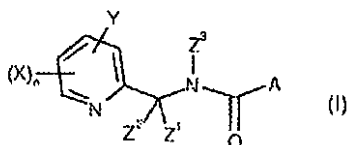
International patent applications WO-2009/016219, WO-2007/087906, WO-2009/016220, WO-2009/016218 and WO-2008/037789 generically mention certain amides of the following formulas:



wherein A represents a carbo-linked, partially saturated or unsaturated, 5-membered heterocyclyl group that can be substituted, T represents S or N substituted derivatives, Z represents a (un)substituted cycloalkyl.

However, there is no disclosure or suggestion in these documents of any such derivative wherein A represent a 1-methyl-3-(difluoro or dichloro)methyl-5-(chloro or fluoro)-4-pyrazolyl.

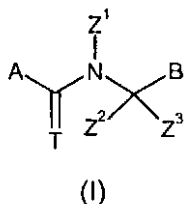
International patent applications WO-2006/120224 generically mentions 2-pyridyl-methylene-carboxamide derivatives of formula :



wherein A represents a carbo-linked 5-membered heterocyclyl group that can be substituted and Z³ represents a substituted or non substituted C₃-C₇ cycloalkyl.

However, there is no disclosure of any derivatives according to the invention.

In international patent applications WO-2009/016221, certain amides are generically embraced in a broad disclosure of numerous compounds of the following formula:

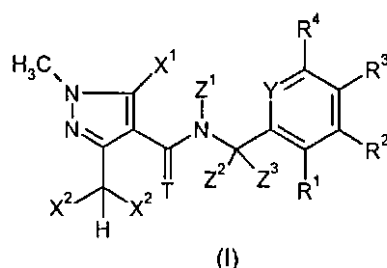


wherein A represents a carbo-linked, unsaturated or partially saturated, 5-membered heterocyclyl group that can be substituted and B represents an aromatic 5- or 6-membered, fused heterocyclyl ring comprising up to four heteroatoms, or an aromatic 6-membered fused carbocyclyl ring.

- 5 However there is no disclosure or suggestion in this document of any such derivative wherein B is a non fused aryl group.

It is always of high-interest in agriculture to use novel pesticide compounds in order to avoid or to control the development of resistant strains to the active ingredients. It is also of high-interest
10 to use novel compounds being more active than those already known, with the aim of decreasing the amounts of active compound to be used, whilst at the same time maintaining effectiveness at least equivalent to the already known compounds. We have now found a new family of compounds that possess the above mentioned effects or advantages.

- 15 Accordingly, the present invention provides derivatives of formula (I)



wherein

- Y represents CR⁵ or N;
- T represents S or O ;
- X¹ and X² which can be the same or different, represent a chlorine or a fluorine atom ;
- Z¹ represents a non substituted cyclopropyl or a cyclopropyl substituted by up to 2
25 atoms or groups which can be the same or different and which can be selected in the list consisting of halogen atoms ; cyano ; C₁-C₈-alkyl ; or C₁-C₈-halogenoalkyl comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or different ;
- Z² and Z³, which can be the same or different, represent a hydrogen atom ; substituted
30 or non substituted C₁-C₈-alkyl ; substituted or non substituted C₂-C₈-alkenyl ; substituted or non substituted C₂-C₈-alkynyl ; cyano ; isonitrile ; nitro ; a halogen atom ; substituted or non substituted C₁-C₈-alkoxy ; substituted or non substituted C₂-C₈-alkenyloxy ; substituted or non substituted C₂-C₈-alkynyloxy ; substituted or non substituted C₃-C₇-

cycloalkyl ; substituted or non substituted C₁-C₈-alkylsulfanyl ; substituted or non substituted C₁-C₈-alkylsulfonyl ; substituted or non substituted C₁-C₈-alkylsulfinyl ; amino ; substituted or non substituted C₁-C₈-alkylamino ; substituted or non substituted di-C₁-C₈-alkylamino ; substituted or non substituted C₁-C₈-alkoxycarbonyl ; substituted or non substituted C₁-C₈-alkylcarbamoyl ; substituted or non substituted di-C₁-C₈-alkylcarbamoyl ; or substituted or non substituted N-C₁-C₈-alkyl-C₁-C₈-alkoxycarbamoyl ; or

Z³ and R¹ together with the consecutive carbon atoms to which they are linked form a substituted or non substituted 5-, 6- or 7-membered, partly saturated, carbo- or hetero-cycle comprising up to 3 heteroatoms and Z² is as herein described; or

Z² and Z³ together with the carbon atom to which they are linked form a substituted or non substituted C₃-C₇ cycloalkyl ;

- R¹, R², R³, R⁴ and R⁵, which can be the same or different, represent a hydrogen atom; a halogen atom ; nitro ; cyano ; isonitrile ; hydroxyl ; sulfanyl ; amino ; pentafluoro-λ⁶-sulfanyl ; substituted or non substituted C₁-C₈-alkyl ; C₁-C₈-halogenoalkyl comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or different ; substituted or non substituted C₁-C₈-alkylamino ; substituted or non substituted di-C₁-C₈-alkylamino ; substituted or non substituted C₁-C₈-alkoxy ; C₁-C₈-halogenoalkoxy comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or different ; C₁-C₈-alkoxy-C₁-C₈-alkyl ; substituted or non substituted C₁-C₈-alkylsulfanyl ; C₁-C₈-halogenoalkylsulfanyl comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or different ; substituted or non substituted C₂-C₈-alkenyl ; C₂-C₈-halogenoalkenyl comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or different ; substituted or non substituted C₂-C₈-alkynyl ; C₂-C₈-halogenoalkynyl comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or different ; substituted or non substituted C₂-C₈-alkenyloxy ; C₂-C₈-halogenoalkenyloxy comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or different ; substituted or non substituted C₂-C₈-alkynyloxy ; C₂-C₈-halogenoalkynyloxy comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or different ; substituted or non substituted C₃-C₇-cycloalkyl ; C₃-C₇-halogenocycloalkyl comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or different ; substituted or non substituted C₃-C₇-cycloalkyl-C₁-C₈-alkyl ; substituted or non substituted C₃-C₇-cycloalkyl-C₂-C₈-alkenyl ; substituted or non substituted C₃-C₇-cycloalkyl-C₂-C₈-alkynyl ; substituted or non substituted C₃-C₇-cycloalkyl-C₃-C₇-cycloalkyl ; substituted or non substituted C₁-C₈-alkyl-C₃-C₇-cycloalkyl ; formyl ; formyloxy ; formylamino ; carboxy ; carbamoyl ; N-hydroxycarbamoyl ; carbamate ; (hydroxyimino)-C₁-C₈-alkyl ; substituted or non substituted C₁-C₈-alkylcarbonyl ; C₁-C₈-halogenoalkylcarbonyl comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or different ; substituted or non substituted C₁-C₈-alkylcarbamoyl ; substituted or non

substituted di-C₁-C₈-alkylcarbamoyl ; N-(substituted or non substituted C₁-C₈-alkoxy)carbamoyl ; substituted or non substituted C₁-C₈-alkoxycarbamoyl ; N-(substituted or non substituted C₁-C₈-alkyl)-(substituted or non substituted C₁-C₈-alkoxy)-carbamoyl ; substituted or non substituted C₁-C₈-alkoxycarbonyl ; C₁-C₈-halogenoalkoxycarbonyl comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or different ; substituted or non substituted C₁-C₈-alkylaminocarbonyl ; di- substituted or non substituted C₁-C₈-alkylaminocarbonyl ; substituted or non substituted C₁-C₈-alkylcarbonyloxy ; C₁-C₈-halogenoalkylcarbonyloxy comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or different ; substituted or non substituted C₁-C₈-alkylcarbonylamino ; C₁-C₈-halogenoalkylcarbonylamino comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or different ; substituted or non substituted C₁-C₈-alkylaminocarbonyloxy ; substituted or non substituted di-C₁-C₈-alkylaminocarbonyloxy ; substituted or non substituted C₁-C₈-alkyloxycarbonyloxy ; substituted or non substituted C₁-C₈-alkylsulfinyl ; C₁-C₈-halogenoalkylsulfinyl comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or different ; substituted or non substituted C₁-C₈-alkylsulfonyl ; C₁-C₈-halogenoalkylsulfonyl comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or different ; substituted or non substituted C₁-C₈-alkoxyimino ; (C₁-C₈-alkoxyimino)-C₁-C₈-alkyl ; substituted or non substituted (C₁-C₈-alkenyloxyimino)-C₁-C₈-alkyl ; (C₁-C₈-alkynyloxyimino)-C₁-C₈-alkyl ; a (benzyloxyimino)-C₁-C₈-alkyl ; tri(substituted or non substituted C₁-C₈-alkyl)silyl ; tri(substituted or non substituted C₁-C₈-alkyl)silyl-C₁-C₈-alkyl ; benzyloxy which can be substituted by up to 5 groups Q ; benzylsulfanyl which can be substituted by up to 5 groups Q ; benzylamino which can be substituted by up to 5 groups Q ; aryl which can be substituted by up to 7 groups Q ; aryloxy which can be substituted by up to 7 groups Q ; arylamino which can be substituted by up to 7 groups Q ; arylsulfanyl which can be substituted by up to 7 groups Q ; aryl-C₁-C₈-alkyl which can be substituted by up to 7 groups Q ; aryl-C₂-C₈-alkenyl which can be substituted by up to 7 groups Q ; aryl-C₂-C₈-alkynyl which can be substituted by up to 7 groups Q ; pyridinyl which can be substituted by up to 4 groups Q ; pyridinyloxy which can be substituted by up to 4 groups Q ; aryl-C₃-C₇-cycloalkyl which can be substituted by up to 7 groups Q ; or

Two vicinal substituents R together with the consecutive carbon atoms to which they are linked form a substituted or non substituted 5- or 6-membered, saturated, carbo- or hetero-cycle comprising up to 3 heteroatoms and the other substituents R are as herein-described; or

- R¹ and Z³ together with the consecutive carbon atoms to which they are linked form a substituted or non substituted 5-, 6- or 7-membered, partly saturated, carbo- or hetero-cycle comprising up to 3 heteroatoms, and R² to R⁵ are as herein-described;

- Q, which can be the same or different, represents a halogen atom ; cyano ; nitro ; C₁-C₈-alkyl ; C₁-C₈-alkoxy ; C₁-C₈-alkylsulfanyl ; C₁-C₈-halogenoalkyl comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or different ; C₁-C₈-halogenoalkoxy comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or different ; tri(C₁-C₈)alkylsilyl or tri(C₁-C₈)alkylsilyl-C₁-C₈-alkyl ;

with the proviso that when Y represents N, and T represents O, and Z¹ represents a cyclopropyl group, and R¹ represents a chlorine atom, and R³ represents a trifluoromethyl group, and R² and R⁴ represent a hydrogen atom, then a least one of the substituent Z² or Z³ is not a hydrogen atom ,
as well as salts, N-oxydes, metallic complexes, metalloidal complexes and optically active or geometric isomers thereof.

Unless indicated otherwise, a group or a substituent that is substituted according to the invention can be substituted by one or more of the following groups or atoms: a halogen atom ; nitro ; hydroxyl ; cyano ; isonitrile ; amino ; thio ; a pentafluoro-λ⁶-sulfanyl group ; formyl ; formyloxy ; formylamino ; carbamoyl ; N-hydroxycarbamoyl ; carbamate ; (hydroxyimino)-C₁-C₆-alkyl ; C₁-C₈-alkyl ; a tri(C₁-C₈-alkyl)silyl ; C₃-C₈-cycloalkyl ; C₁-C₈-halogenoalkyl having 1 to 5 halogen atoms ; a C₃-C₈-halogenocycloalkyl having 1 to 5 halogen atoms ; C₂-C₈-alkenyl ; C₂-C₈-alkynyl ; C₂-C₈-alkenyloxy ; C₂-C₈-alkynyloxy ; C₁-C₈-alkylamino ; di-C₁-C₈-alkylamino ; C₁-C₈-alkoxy ; C₁-C₈-halogenoalkoxy having 1 to 5 halogen atoms ; C₁-C₈-alkylsulfanyl ; C₁-C₈-halogenoalkylsulfanyl having 1 to 5 halogen atoms ; C₂-C₈-alkenyloxy ; C₂-C₈-halogenoalkenyloxy having 1 to 5 halogen atoms ; C₃-C₈-alkynyloxy ; C₃-C₈-halogenoalkynyloxy having 1 to 5 halogen atoms ; C₁-C₈-alkylcarbonyl ; C₁-C₈-halogenoalkylcarbonyl having 1 to 5 halogen atoms ; C₁-C₈-alkylcarbamoyl ; di-C₁-C₈-alkylcarbamoyl ; N-C₁-C₈-alkyloxycarbamoyl ; C₁-C₈-alkoxycarbamoyl ; N-C₁-C₈-alkyl-C₁-C₈-alkoxycarbamoyl ; C₁-C₈-alkoxycarbonyl ; C₁-C₈-halogenoalkoxycarbonyl having 1 to 5 halogen atoms ; C₁-C₈-alkylcarbonyloxy ; C₁-C₈-halogenoalkylcarbonyloxy having 1 to 5 halogen atoms ; C₁-C₈-alkylcarbonylamino ; C₁-C₈-halogenoalkylcarbonylamino having 1 to 5 halogen atoms ; C₁-C₈-alkylaminocarbonyloxy ; di-C₁-C₈-alkylaminocarbonyloxy ; C₁-C₈-alkyloxycarbonyloxy ; C₁-C₈-alkylsulfanyl ; C₁-C₈-halogenoalkylsulfanyl having 1 to 5 halogen atoms ; C₁-C₈-alkylsulfinyl ; C₁-C₈-halogenoalkylsulfinyl having 1 to 5 halogen atoms ; C₁-C₈-alkylsulphonyl ; C₁-C₈-halogenoalkylsulphonyl having 1 to 5 halogen atoms ; C₁-C₈-alkylaminosulfamoyl ; di-C₁-C₈-alkylaminosulfamoyl ; (C₁-C₆-alkoxyimino)-C₁-C₆-alkyl ; (C₁-C₈-alkenyloxyimino)-C₁-C₆-alkyl ; (C₁-C₈-alkynyloxyimino)-C₁-C₆-alkyl ; 2-oxopyrrolidin-1-yl ; (benzyloxyimino)-C₁-C₆-alkyl ; C₁-C₈-alkoxyalkyl ; C₁-C₈-halogenoalkoxyalkyl having 1 to 5 halogen atoms ; benzyloxy ; benzylsulfanyl ; benzylamino ; aryloxy ; arylsulfanyl or arylamino.

Any of the compounds according to the invention can exist as one or more stereoisomers depending on the number of stereogenic units (as defined by the IUPAC rules) in the compound. The invention thus relates equally to all the stereoisomers, and to the mixtures of all the possible stereoisomers, in all proportions. The stereoisomers can be separated according to the methods that are known *per se* by the man ordinary skilled in the art.

According to the invention, the following generic terms are generally used with the following meanings:

- halogen means fluorine, chlorine, bromine or iodine ;
- heteroatom can be nitrogen, oxygen or sulphur ;
- any alkyl, alkenyl or alkynyl group can be linear or branched ;
- the term "aryl" means phenyl or naphthyl, optionally substituted ;
- In the case of an amino group or the amino moiety of any other amino-comprising group, substituted by two substituents that can be the same or different, the two substituents together with the nitrogen atom to which they are linked can form a heterocyclyl group, preferably a 5- to 7-membered heterocyclyl group, that can be substituted or that can include other hetero atoms, for example a morpholino or piperidinyl group.

Preferred compounds of formula (I) according to the invention are those wherein Y represents CR⁵.

Other preferred compounds of formula (I) according to the invention are those wherein Y represents N.

Other preferred compounds of formula (I) according to the invention are those wherein T represents O.

Other preferred compounds of formula (I) according to the invention are those wherein X¹ represents a fluorine atom.

Other preferred compounds of formula (I) according to the invention are those wherein X² represents a fluorine atom.

Other preferred compounds of formula (I) according to the invention are those wherein Z¹ represents a non substituted cyclopropyl.

Other preferred compounds of formula (I) according to the invention are those wherein Z^2 and Z^3 independently represent a hydrogen atom or a methyl.

More preferred compounds of formula (I) according to the invention are those wherein Z^2 represents a hydrogen atom and Z^3 represents a hydrogen atom or a methyl.

Other preferred compounds of formula (I) according to the invention are those wherein R^1 , R^2 , R^3 , R^4 and R^5 , which can be the same or different, represent a hydrogen atom ; a halogen atom ; substituted or non substituted C_1 - C_8 -alkyl ; C_1 - C_8 -halogenoalkyl comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or different ; substituted or non substituted C_3 - C_7 -cycloalkyl ; tri(C_1 - C_8 -alkyl)silyl ; or substituted or non substituted C_1 - C_8 -alkylsulfanyl.

More preferred compounds of formula (I) according to the invention are those wherein the substituent R^1 represents a halogen atom ; C_1 - C_8 -alkyl ; C_1 - C_8 -halogenoalkyl comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or different ; C_3 - C_7 -cycloalkyl ; tri(C_1 - C_8 -alkyl)silyl or C_1 - C_8 -halogenoalkylsulfanyl comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or different.

Other more preferred compounds of formula (I) according to the invention are those wherein the substituents R^1 and R^5 , which can be the same or different, represent a halogen atom ; C_1 - C_8 -alkyl ; C_1 - C_8 -halogenoalkyl comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or different ; C_3 - C_7 -cycloalkyl ; tri(C_1 - C_8 -alkyl)silyl or C_1 - C_8 -halogenoalkylsulfanyl comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or different.

The above mentioned preferences with regard to the substituents of the compounds of formula (I) according to the invention can be combined in various manners, either individually, partially or entirely. These combinations of preferred features thus provide sub-classes of compounds according to the invention. Examples of such sub-classes of preferred compounds according to the invention can combine:

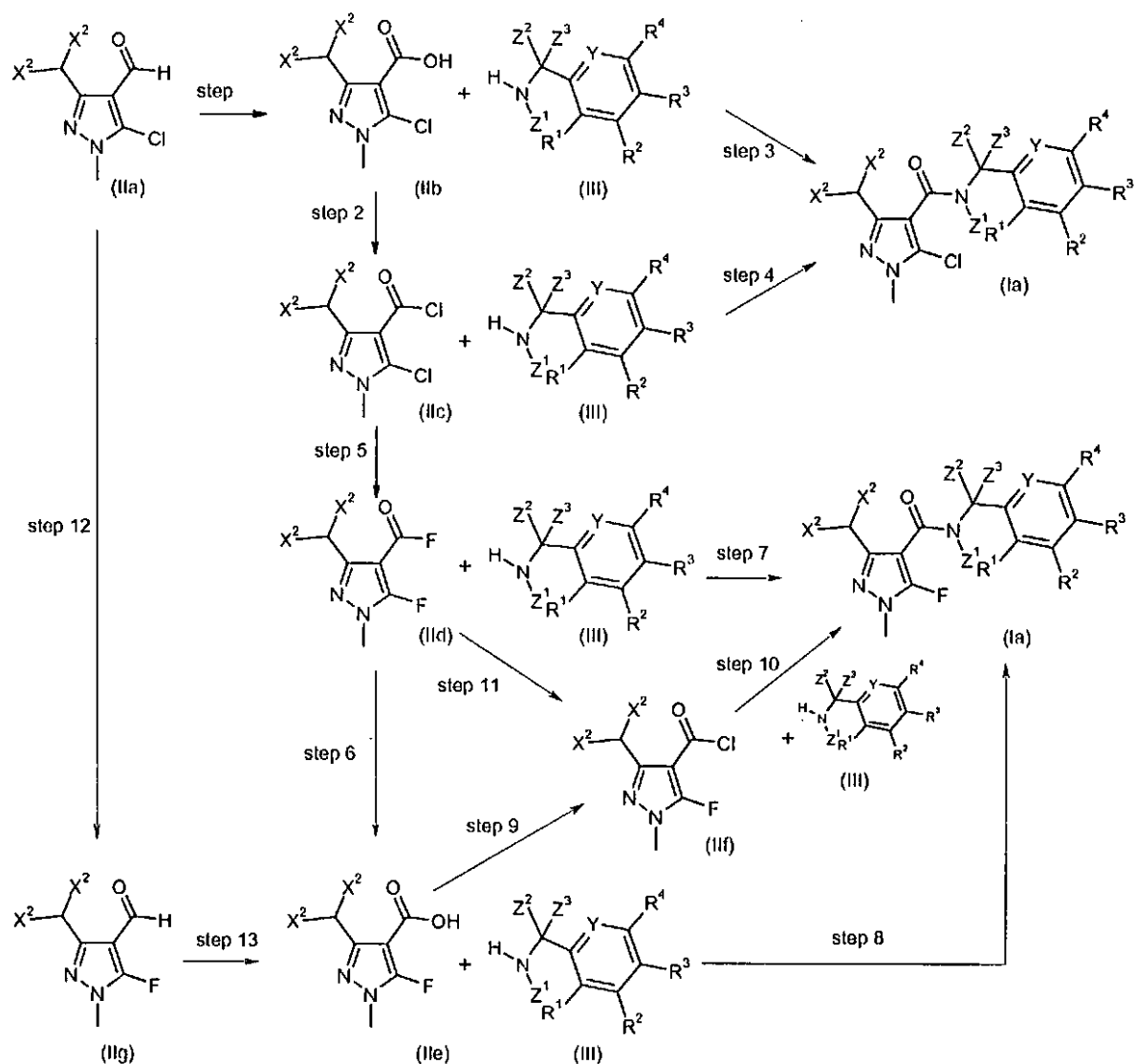
- preferred features of T with preferred features of one or more X^1 , X^2 , Y, Z^1 to Z^3 , and R^1 to R^5 ;
- preferred features of X^1 with preferred features of one or more T, X^2 , Y, Z^1 to Z^3 , and R^1 to R^5 ;
- preferred features of X^2 with preferred features of one or more T, X^1 , Y, Z^1 to Z^3 , and R^1 to R^5 ;
- preferred features of Y with preferred features of one or more T, X^1 , X^2 , Z^1 to Z^3 , and R^1 to R^5 ;
- preferred features of Z^1 with preferred features of one or more T, X^1 , X^2 , Y, Z^2 , Z^3 , and R^1 to R^5 ;
- preferred features of Z^2 with preferred features of one or more T, X^1 , X^2 , Y, Z^1 , Z^3 , and R^1 to R^5 ;
- preferred features of Z^3 with preferred features of one or more T, X^1 , X^2 , Y, Z^1 , Z^2 , and R^1 to R^5 ;

- preferred features of R^1 with preferred features of one or more T, X^1 , X^2 , Y, Z^1 to Z^3 , and R^2 to R^5 ;
- preferred features of R^2 with preferred features of one or more T, X^1 , X^2 , Y, Z^1 to Z^3 , R^1 , and R^3 to R^5 ;
- 5 - preferred features of R^3 with preferred features of one or more T, X^1 , X^2 , Y, Z^1 to Z^3 , R^1 , R^2 , R^4 , and R^5 ;
- preferred features of R^4 with preferred features of one or more T, X^1 , X^2 , Y, Z^1 to Z^3 , R^1 to R^3 , and R^5 ;
- preferred features of R^5 with preferred features of one or more T, X^1 , X^2 , Y, Z^1 to Z^3 , and R^1 to R^4 ;
- 10

In these combinations of preferred features of the substituents of the compounds according to the invention, the said preferred features can also be selected among the more preferred features of each of T, X^1 , X^2 , Y, Z^1 to Z^3 , and R^1 to R^5 ; so as to form most preferred subclasses of compounds according to the invention.

15

The present invention also relates to a process for the preparation of compounds of formula (I). Thus according to a further aspect of the present invention there is provided a process P1 for the preparation of compound of formula (Ia) as herein-defined for which T represents a oxygen atom, as illustrated by the following reaction scheme :



Process P1

wherein

5 Z^1 , Z^2 , Z^3 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , Y and X^2 are as herein-defined ;

5-chloro-3-(difluoromethyl)-1-methyl-1H-pyrazole-4-carbaldehyde is known from WO-2004/014138 (reference example 35).

10 N-Cyclopropylamines of formula are known (WO-2008/037789, WO-2007/087906, WO-2006/120224 and WO-2009/016218) or can be prepared by known methods

Step 1 and 13 of process P1 is performed in the presence of an oxidant, and if appropriate in the presence of a solvent.

Steps 2 and 9 of process P1 are performed in the presence of acid halide, and if appropriate in the presence of a solvent.

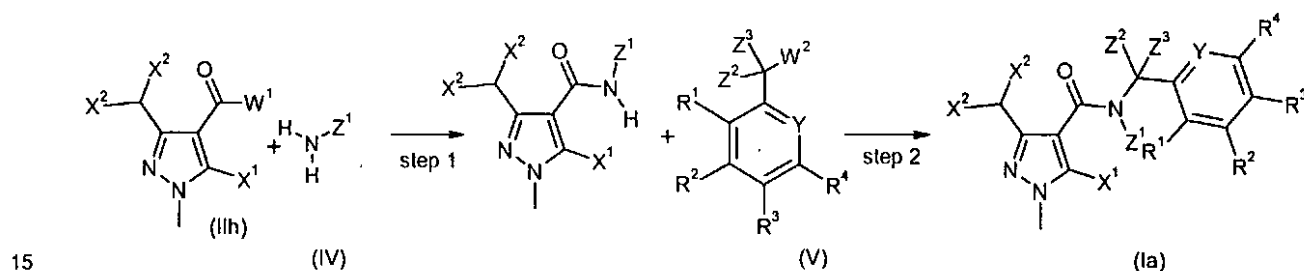
Steps 4, 7 and 10 of process P1 are performed in the presence of an acid binder, and if appropriate in the presence of a solvent.

5 Steps 3 and 8 of process P1 are performed in the presence of a condensing agent, and if appropriate in the presence of a solvent.

Step 5 and 12 of process P1 is performed in the presence of a fluorinating agent, and if appropriate in the presence of a solvent.

10 Step 11 of process P1 is performed in the presence of a chlorinating agent and a lewis acid, and if appropriate in the presence of a solvent.

According to a further aspect of the present invention there is provided a process P2 for the preparation of compound of formula (Ia) as herein-defined for which T represent a oxygen atom, as illustrated by the following reaction scheme :



Process P2

wherein

$Z^1, Z^2, Z^3, Y, R^1, R^2, R^3, R^4, X^1$ and X^2 are as herein-defined ;

20 W^1 represents a halogen atom or a hydroxyl ;

W^2 represents a halogen or a leaving group such as tosylate, mesylate or triflate group.

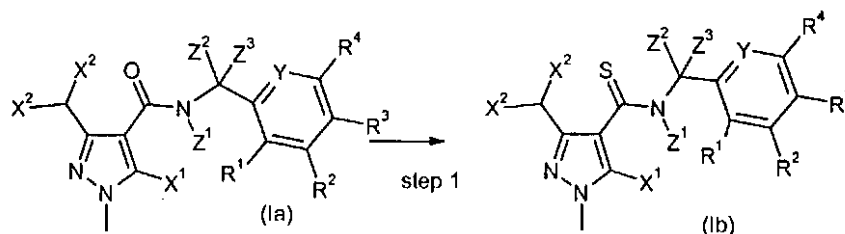
Pyrazoles derivatives of formula (IIh) may be prepared according to process P1.

25 N-cyclopropylamines of formula (IV) and methylene derivatives of formula (V) are known or may be prepared by known methods.

Step 1 of process P2 is performed in the presence of an acid binder or a condensing agent, and if appropriate in the presence of a solvent.

30 Step 2 of process P2 is performed in the presence of a solvent and if appropriate in the presence of an acid binder.

According to a further aspect of the present invention there is provided a process P3 for the preparation of compound of formula (Ib) as herein-defined for which T represent a sulfur atom, as illustrated by the following reaction scheme :



Process P3

wherein

Z^1 , Z^2 , Z^3 , Y , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , X^1 and X^2 are as herein-defined ;

Step 1 of process P3 is performed in the presence of a thionating agent and if appropriate in the presence of an acid binder and if appropriate in the presence of solvent.

Suitable oxidants for carrying out step 1 or 13 of process P1 according to the invention are in each case all inorganic and organic oxidant which are customary for such reactions. Preference is given to using benzyltriethylammonium permanganate; bromine; chlorine; m-chloroperbenzoic acid; chromic acid; chromium (VI) oxide; hydrogen peroxide; hydrogen peroxide-boron trifluoride; hydrogen peroxide-urea; 2-hydroxyperoxyhexafluoro-2-propanol; iodine; oxygen-platinum catalyst, perbenzoic acid; peroxyacetyl nitrate; potassium permanganate; potassium ruthenate; pyridinium dichromate; ruthenium (VIII) oxide; silver (I) oxide; silver (II) oxide; silver nitrite; sodium chlorite; sodium hypochlorite; 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl.

Suitable acid halides for carrying out steps 2 and 9 of process P1 according to the invention are in each case all organic or inorganic acid halides which are customary for such reactions. Preference is given to using notably phosgene, phosphorous trichloride, phosphorous pentachloride, phosphorous trichloride oxide; thionyl chloride; or carbon tetrachloride-triphenylphosphine.

Suitable acid binder for carrying out steps 4, 7 and 10 of process P1, steps 1 and 2 of process P2 and process P3 according to the invention are in each case all inorganic and organic bases which are customary for such reactions. Preference is given to using alkaline earth metal, alkali metal hydride, alkali metal hydroxides or alkali metal alkoxydes, such as sodium hydroxide, sodium hydride, calcium hydroxide, potassium hydroxide, potassium tert-butoxide or other ammonium hydroxide, alkali metal carbonates, such as sodium carbonate, potassium carbonate, potassium bicarbonate, sodium bicarbonate, alkali metal or alkaline earth metal acetates, such as sodium acetate, potassium acetate, calcium acetate, and also ternary amines, such as

trimethylamine, triethylamine, tributylamine, N,N-dimethylaniline, di-isopropyl-ethylamine, pyridine, methylethylpyridine, methylimidazole, N-methylpiperidine, N,N-dimethylaminopyridine, diazabicyclooctane (DABCO), diazabicyclononene (DBN) or diazabicycloundecene (DBU).

It is also possible to work in the absence of an acid binder or to employ an excess of the amine component, so that it simultaneously acts as acid binder agent.

Suitable condensing agent for carrying out steps 3 and 8 of process P1 and step 1 of process P2 according to the invention are in each case all condensing agents which are customary for such reactions. Preference is given to using carbodiimides, such as N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) or other customary condensing agents, notably phosphorous pentoxide, polyphosphoric acid, N,N'-carbonyldiimidazole, 2-ethoxy-N-ethoxycarbonyl-1,2-dihydroquinoline (EEDQ), triphenylphosphine/tetrachloromethane or bromotripyrrolidinophosphonium-hexafluorophosphate.

Suitable fluorinating agent for carrying out step 5 or 12 of process P1 according to the invention is in each case all fluorinating agents which are customary for such reactions. Preference is given to using cesium fluoride; potassium fluoride; potassium fluoride-calcium difluoride; tetrabutylammonium fluoride.

Suitable chlorination agent for carrying out step 11 of process P1 according to the invention is in each case all chlorination agents which are customary for such reactions (WO-2007/062776). Preference is given to using tetrachlorosilane /aluminium trichloride, aluminium trichloride.

Suitable thionating agents for carrying out process P3 according to the invention can be sulphur (S), sulphydric acid (H₂S), sodium sulfide (Na₂S), sodium hydrosulfide (NaHS), boron trisulfide (B₂S₃), bis (diethylaluminium) sulfide ((AlEt₂)₂S), ammonium sulfide ((NH₄)₂S), phosphorous pentasulfide (P₂S₅), Lawesson's reagent (2,4-bis(4-methoxyphenyl)-1,2,3,4-dithiadiphosphetane 2,4-disulfide) or a polymer-supported thionating reagent such as described in J.Chem.Soc. Perkin 1, (2001), 358.

Suitable solvents for carrying out steps 1 to 13 of process P1, steps 1 and 2 of process P2 and process P3 according to the invention are in each case all customary inert organic solvents. Preference is given to using optionally halogenated aliphatic, alicyclic or aromatic hydrocarbons, such as petroleum ether, hexane, heptane, cyclohexane, methylcyclohexane, benzene, toluene, xylene or decalin; chlorobenzene, dichlorobenzene, dichloromethane, chloroform, carbon tetrachloride, dichlorethane or trichlorethane; ethers, such as diethyl ether, cyclopentyl methylether, diisopropyl ether, methyl t-butyl ether, methyl t-amyl ether, dioxane,

tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, 1,2-dimethoxyethane, 1,2-diethoxyethane or anisole; nitriles, such as acetonitrile, propionitrile, n- or i-butyronitrile or benzonitrile; amides, such as N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, N-methylformanilide, N-methylpyrrolidone or hexamethylphosphoric triamide; esters, such as methyl acetate or ethyl acetate, sulfoxides, such as dimethyl sulfoxide, or sulphones, such as sulpholane.

When carrying out steps 1 to 13 of process P1 and steps 1 and 2 of process P2 according to the invention, the reaction temperatures can independently be varied within a relatively wide range. Generally, processes according to the invention are carried out at temperatures between 0°C and 160°C, preferably between 10°C and 120°C. A way to control the temperature for the processes according to the invention is to use the micro-waves technology.

Steps 1 to 13 of process P1 and steps 1 and 2 of process P2 according to the invention are generally independently carried out under atmospheric pressure. However, in each case, it is also possible to operate under elevated or reduced pressure.

When carrying out step 1 or 13 of process P1 according to the invention, generally 1 mol or other an excess of the oxidant is employed per mole of aldehyde of formula (IIa) or (IIg). It is also possible to employ the reaction components in other ratios.

When carrying out carrying out steps 2 and 9 of process P1 to the invention, generally 1 mol or other an excess of the acid halides is employed per mole of acid of formula (IIb) or (IIe). It is also possible to employ the reaction components in other ratios.

When carrying out steps 4, 7 and 10 of process P1 and step 1 and 2 of process P2 according to the invention generally 1 mol or other an excess of the acid binder is employed per mole of acid halides of formula (IIc), (IIId) or (IIIf). It is also possible to employ the reaction components in other ratios.

When carrying out process P3 according to the invention, generally 1 mol or other an excess of the acid binder is employed per mole of compound (Ia). It is also possible to employ the reaction components in other ratios.

When carrying out steps 3 and 8 of process P1 and step 1 of process P2 according to the invention generally 1 mol or other an excess of the condensing agent is employed per mole of acid of formula (IIb) and (IIe). It is also possible to employ the reaction components in other ratios.

When carrying out step 5 or 12 of process P1 according to the invention, generally 2 moles or other an excess of the fluorinating agent is employed per mole of chlorinated compound of formula (IIa) or (IIc). It is also possible to employ the reaction components in other ratios.

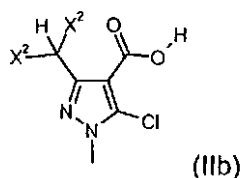
When carrying out step 11 of process P1 according to the invention, generally 0,2 – 0,3 mol of chlorinating agent is employed per mole of acid fluoride formula (IIId). It is also possible to employ the reaction components in other ratios.

- 5 Work-up is carried out by customary methods. Generally, the reaction mixture is treated with water and the organic phase is separated off and, after drying, concentrated under reduced pressure. If appropriate, the remaining residue can, be freed by customary methods, such as chromatography, recrystallization or distillation, from any impurities that may still be present.
- 10 Compounds according to the invention can be prepared according to the above described process. It will nevertheless be understood that, on the basis of his general knowledge and of available publications, the skilled worker will be able to adapt these processes according to the specifics of each of the compounds according to the invention that is desired to be synthesized.
- 15 Still in a further aspect, the present invention relates to compounds of formula (II) useful as intermediate compounds or materials for the process of preparation according to the invention.

The present invention thus provides:

- compounds of formula (IIb)

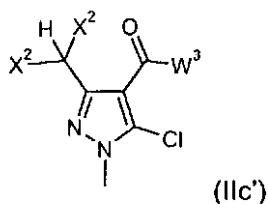
20



wherein X^2 represents a chlorine or a fluorine atom, preferably a fluorine atom;

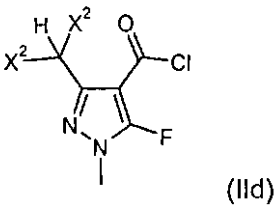
- compounds of formula (IIc')

25



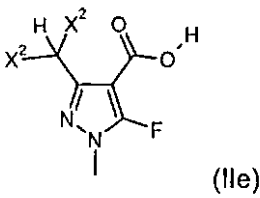
wherein X^2 represents a chlorine or a fluorine atom, preferably a fluorine atom and W^3 represent a halogen atom preferably a chlorine atom;

- 30 - compounds of formula (IIId)



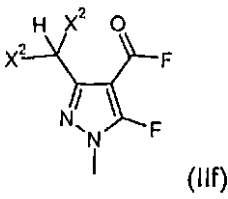
wherein X^2 represents a chlorine or a fluorine atom, preferably a fluorine atom;

- compounds of formula (IIe)



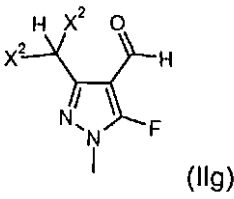
wherein X^2 represents a chlorine or a fluorine atom, preferably a fluorine atom.

- compounds of formula (IIf)



wherein X^2 represents a chlorine or a fluorine atom, preferably a fluorine atom.

- compounds of formula (IIg)



wherein X^2 represents a chlorine or a fluorine atom, preferably a fluorine atom.

20 In a further aspect, the present invention also relates to a composition, particularly a fungicide composition, comprising an effective and non-phytotoxic amount of an active compound of formula (I).

29

The expression "effective and non-phytotoxic amount" means an amount of composition according to the invention that is sufficient to control or destroy the fungi, and/or insects, and/or nematicides, and/or weeds present or liable to appear on or around the crops, and that does not entail any appreciable symptom of phytotoxicity for the said crops. Such an amount can vary
5 within a wide range depending on the target, particularly fungus, to be controlled, the type of crop, the climatic conditions and the compounds included in the composition according to the invention. This amount can be determined by systematic field trials, that are within the capabilities of a person skilled in the art.

10 Thus, according to the invention, there is provided a composition, particularly a fungicide composition, comprising, as an active ingredient, an effective amount of a compound of formula (I) as herein defined and an agriculturally acceptable support, carrier or filler.

According to the invention, the term "support" denotes a natural or synthetic, organic or
15 inorganic compound with that the active compound of formula (I) is combined or associated to make it easier to apply, notably to the parts of the plant. This support is thus generally inert and should be agriculturally acceptable. The support can be a solid or a liquid. Examples of suitable supports include clays, natural or synthetic silicates, silica, resins, waxes, solid fertilisers, water, alcohols, in particular butanol, organic solvents, mineral and plant oils and derivatives thereof.
20 Mixtures of such supports can also be used.

The composition according to the invention can also comprise additional components. In particular, the composition can further comprise a surfactant. The surfactant can be an emulsifier, a dispersing agent or a wetting agent of ionic or non-ionic type or a mixture of such
25 surfactants. Mention can be made, for example, of polyacrylic acid salts, lignosulphonic acid salts, phenolsulphonic or naphthalenesulphonic acid salts, polycondensates of ethylene oxide with fatty alcohols or with fatty acids or with fatty amines, substituted phenols (in particular alkylphenols or arylphenols), salts of sulphosuccinic acid esters, taurine derivatives (in particular alkyl taurates), phosphoric esters of polyoxyethylated alcohols or phenols, fatty acid esters of
30 polyols, and derivatives of the above compounds comprising sulphate, sulphonate and phosphate functions. The presence of at least one surfactant is generally essential when the active compound and/or the inert support are water-insoluble and when the vector agent for the application is water. Preferably, surfactant content can be comprised from 5% to 40% by weight of the composition.

35 Optionally, additional components can also be included, e.g. protective colloids, adhesives, thickeners, thixotropic agents, penetration agents, stabilisers, sequestering agents. More

generally, the active compounds can be combined with any solid or liquid additive, that complies with the usual formulation techniques.

In general, the composition according to the invention can contain from 0.05 to 99% by weight
5 of active compound, preferably 10 to 70% by weight.

Compositions according to the invention can be used in various forms such as aerosol dispenser, capsule suspension, cold fogging concentrate, dustable powder, emulsifiable concentrate, emulsion oil in water, emulsion water in oil, encapsulated granule, fine granule,
10 flowable concentrate for seed treatment, gas (under pressure), gas generating product, granule, hot fogging concentrate, macrogranule, microgranule, oil dispersible powder, oil miscible flowable concentrate, oil miscible liquid, paste, plant rodlet, powder for dry seed treatment, seed coated with a pesticide, soluble concentrate, soluble powder, solution for seed treatment, suspension concentrate (flowable concentrate), ultra low volume (ULV) liquid, ultra low volume
15 (ULV) suspension, water dispersible granules or tablets, water dispersible powder for slurry treatment, water soluble granules or tablets, water soluble powder for seed treatment and wettable powder. These compositions include not only compositions that are ready to be applied to the plant or seed to be treated by means of a suitable device, such as a spraying or dusting device, but also concentrated commercial compositions that must be diluted before
20 application to the crop.

The compounds according to the invention can also be mixed with one or more insecticide, fungicide, bactericide, attractant, acaricide or pheromone active substance or other compounds with biological activity. The mixtures thus obtained have normally a broadened spectrum of
25 activity. The mixtures with other fungicide compounds are particularly advantageous.

Examples of suitable fungicide mixing partners can be selected in the following lists:

(1) Inhibitors of the ergosterol biosynthesis, for example (1.1) aldimorph (1704-28-5), (1.2) azaconazole (60207-31-0), (1.3) bitertanol (55179-31-2), (1.4) bromuconazole (116255-48-2),
30 (1.5) cyproconazole (113096-99-4), (1.6) diclobutrazole (75736-33-3), (1.7) difenoconazole (119446-68-3), (1.8) diniconazole (83657-24-3), (1.9) diniconazole-M (83657-18-5), (1.10) dodemorph (1593-77-7), (1.11) dodemorph acetate (31717-87-0), (1.12) epoxiconazole (106325-08-0), (1.13) etaconazole (60207-93-4), (1.14) fenarimol (60168-88-9), (1.15) fenbuconazole (114369-43-6), (1.16) fenhexamid (126833-17-8), (1.17) fenpropidin (67306-00-
35 7), (1.18) fenpropimorph (67306-03-0), (1.19) fluquinconazole (136426-54-5), (1.20) flurprimidol (56425-91-3), (1.21) flusilazole (85509-19-9), (1.22) flutriafol (76674-21-0), (1.23) furconazole (112839-33-5), (1.24) furconazole-cis (112839-32-4), (1.25) hexaconazole (79983-71-4), (1.26) imazalil (60534-80-7), (1.27) imazalil sulfate (58594-72-2), (1.28) imibenconazole (86598-92-7),

(1.29) ipconazole (125225-28-7), (1.30) metconazole (125116-23-6), (1.31) myclobutanil (88671-89-0), (1.32) naftifine (65472-88-0), (1.33) nuarimol (63284-71-9), (1.34) oxpoconazole (174212-12-5), (1.35) paclobutrazol (76738-62-0), (1.36) pefurazoate (101903-30-4), (1.37) penconazole (66246-88-6), (1.38) piperalin (3478-94-2), (1.39) prochloraz (67747-09-5), (1.40) propiconazole (60207-90-1), (1.41) prothioconazole (178928-70-6), (1.42) pyributicarb (88678-67-5), (1.43) pyrifenox (88283-41-4), (1.44) quinconazole (103970-75-8), (1.45) simeconazole (149508-90-7), (1.46) spiroxamine (118134-30-8), (1.47) tebuconazole (107534-96-3), (1.48) terbinafine (91161-71-6), (1.49) tetraconazole (112281-77-3), (1.50) triadimefon (43121-43-3), (1.51) triadimenol (89482-17-7), (1.52) tridemorph (81412-43-3), (1.53) triflumizole (68694-11-1), (1.54) triforine (26644-46-2), (1.55) triticonazole (131983-72-7), (1.56) uniconazole (83657-22-1), (1.57) uniconazole-p (83657-17-4), (1.58) viniconazole (77174-66-4), (1.59) voriconazole (137234-62-9), (1.60) 1-(4-chlorophenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)cycloheptanol (129586-32-9), (1.61) methyl 1-(2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-yl)-1H-imidazole-5-carboxylate (111323-95-0), (1.62) N'-{5-(difluoromethyl)-2-methyl-4-[3-(trimethylsilyl)propoxy]phenyl}-N-ethyl-N-methylimidoformamide, (1.63) N-ethyl-N-methyl-N'-{2-methyl-5-(trifluoromethyl)-4-[3-(trimethylsilyl)propoxy]phenyl}imidoformamide and (1.64) O-[1-(4-methoxyphenoxy)-3,3-dimethylbutan-2-yl] 1H-imidazole-1-carbothioate (111226-71-2).

(2) inhibitors of the respiratory chain at complex I or II, for example (2.1) bixafen (581809-46-03), (2.2) boscalid (188425-85-6), (2.3) carboxin (5234-68-4), (2.4) diflumetorim (130339-07-0), (2.5) fenfuram (24691-80-3), (2.6) fluopyram (658066-35-4), (2.7) flutolanil (66332-96-5), (2.8) furametpyr (123572-88-3), (2.9) furmecyclox (60568-05-0), (2.10) isopyrazam (mixture of syn-epimeric racemate 1RS,4SR,9RS and anti-epimeric racemate 1RS,4SR,9SR) (881685-58-1), (2.11) isopyrazam (anti-epimeric racemate 1RS,4SR,9SR), (2.12) isopyrazam (anti-epimeric enantiomer 1R,4S,9S), (2.13) isopyrazam (anti-epimeric enantiomer 1S,4R,9R), (2.14) isopyrazam (syn epimeric racemate 1RS,4SR,9RS), (2.15) isopyrazam (syn-epimeric enantiomer 1R,4S,9R), (2.16) isopyrazam (syn-epimeric enantiomer 1S,4R,9S), (2.17) mepronil (55814-41-0), (2.18) oxycarboxin (5259-88-1), (2.19) penflufen (494793-67-8), (2.20) penthiopyrad (183675-82-3), (2.21) sedaxane (874967-67-6), (2.22) thifluzamide (130000-40-7), (2.23) 1-methyl-N-[2-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)phenyl]-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazole-4-carboxamide, (2.24) fluxapyroxad (907204-31-3), (2.25) 3-(difluoromethyl)-1-methyl-N-[2-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)phenyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide, (2.26) 3-(difluoromethyl)-N-[4-fluoro-2-(1,1,2,3,3,3-hexafluoropropoxy)phenyl]-1-methyl-1H-pyrazole-4-carboxamide, (2.27) N-[1-(2,4-dichlorophenyl)-1-methoxypropan-2-yl]-3-(difluoromethyl)-1-methyl-1H-pyrazole-4-carboxamide, and salts thereof.

(3) inhibitors of the respiratory chain at complex III, for example (3.1) amisulbrom (348635-87-0), (3.2) azoxystrobin (131860-33-8), (3.3) cyazofamid (120116-88-3), (3.4) dimoxystrobin (141600-

- 52-4), (3.5) enestroburin (238410-11-2) (known from WO 2004/058723), (3.6) famoxadone (131807-57-3) (known from WO 2004/058723), (3.7) fenamidone (161326-34-7) (known from WO 2004/058723), (3.8) fluoxastrobin (361377-29-9) (known from WO 2004/058723), (3.9) kresoxim-methyl (143390-89-0) (known from WO 2004/058723), (3.10) metominostrobin (133408-50-1) (known from WO 2004/058723), (3.11) orysastrobin (189892-69-1) (known from WO 2004/058723), (3.12) picoxystrobin (117428-22-5) (known from WO 2004/058723), (3.13) pyraclostrobin (175013-18-0) (known from WO 2004/058723), (3.14) pyrametostrobin (915410-70-7) (known from WO 2004/058723), (3.15) pyraoxystrobin (862588-11-2) (known from WO 2004/058723), (3.16) pyribencarb (799247-52-2) (known from WO 2004/058723), (3.17) trifloxystrobin (141517-21-7) (known from WO 2004/058723), (3.18) (2E)-2-(2-([6-(3-chloro-2-methylphenoxy)-5-fluoropyrimidin-4-yl]oxy)phenyl)-2-(methoxyimino)-N-methylethanamide (known from WO 2004/058723), (3.19) (2E)-2-(methoxyimino)-N-methyl-2-(2-([[(1E)-1-[3-(trifluoromethyl)phenyl]ethylidene]amino)oxy]methyl]phenyl)ethanamide (known from WO 2004/058723) and salts thereof., (3.20) (2E)-2-(methoxyimino)-N-methyl-2-(2-[(E)-([1-[3-(trifluoromethyl)phenyl]ethoxy]imino)methyl]phenyl)ethanamide (158169-73-4), (3.21) (2E)-2-{2-[[[(1E)-1-(3-[(E)-1-fluoro-2-phenylethenyl]oxy)phenyl]ethylidene]amino]oxy]methyl]phenyl)-2-(methoxyimino)-N-methylethanamide (326896-28-0), (3.22) (2E)-2-{2-[[[(2E,3E)-4-(2,6-dichlorophenyl)but-3-en-2-ylidene]amino]oxy]methyl]phenyl)-2-(methoxyimino)-N-methylethanamide, (3.23) 2-chloro-N-(1,1,3-trimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-4-yl)pyridine-3-carboxamide (119899-14-8), (3.24) 5-methoxy-2-methyl-4-(2-[[[(1E)-1-[3-(trifluoromethyl)phenyl]ethylidene]amino]oxy]methyl]phenyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one, (3.25) methyl (2E)-2-{2-[[[(cyclopropyl[(4-methoxyphenyl]imino)methyl]sulfanyl)methyl]phenyl]-3-methoxyprop-2-enoate (149601-03-6), (3.26) N-(3-ethyl-3,5,5-trimethylcyclohexyl)-3-(formylamino)-2-hydroxybenzamide (226551-21-9), (3.27) 2-{2-[(2,5-dimethylphenoxy)methyl]phenyl)-2-methoxy-N-methylacetamide (173662-97-0), (3.28) (2R)-2-{2-[(2,5-dimethylphenoxy)methyl]phenyl)-2-methoxy-N-methylacetamide (394657-24-0) and salts thereof.
- (4) Inhibitors of the mitosis and cell division, for example (4.1) benomyl (17804-35-2), (4.2) carbendazim (10605-21-7), (4.3) chlorfenazole (3574-96-7), (4.4) diethofencarb (87130-20-9), (4.5) ethaboxam (162650-77-3), (4.6) fluopicolide (239110-15-7), (4.7) fuberidazole (3878-19-1), (4.8) pencycuron (66063-05-6), (4.9) thiabendazole (148-79-8), (4.10) thiophanate-methyl (23564-05-8), (4.11) thiophanate (23564-06-9), (4.12) zoxamide (156052-68-5), (4.13) 5-chloro-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluorophenyl)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine (214706-53-3) and (4.14) 3-chloro-5-(6-chloropyridin-3-yl)-6-methyl-4-(2,4,6-trifluorophenyl)pyridazine (1002756-87-7) and salts thereof.

- (5) Compounds capable to have a multisite action, like for example (5.1) bordeaux mixture (8011-63-0), (5.2) captafol (2425-06-1), (5.3) captan (133-06-2) (known from WO 02/12172), (5.4) chlorothalonil (1897-45-6), (5.5) copper hydroxide (20427-59-2), (5.6) copper naphthenate (1338-02-9), (5.7) copper oxide (1317-39-1), (5.8) copper oxychloride (1332-40-7), (5.9) copper(2+) sulfate (7758-98-7), (5.10) dichlofluanid (1085-98-9), (5.11) dithianon (3347-22-6), (5.12) dodine (2439-10-3), (5.13) dodine free base, (5.14) ferbam (14484-64-1), (5.15) fluorofolpet (719-96-0), (5.16) folpet (133-07-3), (5.17) guazatine (108173-90-6), (5.18) guazatine acetate, (5.19) iminoctadine (13516-27-3), (5.20) iminoctadine albesilate (169202-06-6), (5.21) iminoctadine triacetate (57520-17-9), (5.22) mancozeb (53988-93-5), (5.23) mancozeb (2234562), (5.24) maneb (12427-38-2), (5.25) metiram (9006-42-2), (5.26) metiram zinc (9006-42-2), (5.27) oxine-copper (10380-28-6), (5.28) propamidine (104-32-5), (5.29) propineb (12071-83-9), (5.30) sulphur and sulphur preparations including calcium polysulphide (7704-34-9), (5.31) thiram (137-26-8), (5.32) tolylfluanid (731-27-1), (5.33) zineb (12122-67-7), (5.34) ziram (137-30-4) and salts thereof.
- (6) Compounds capable to induce a host defence, like for example (6.1) acibenzolar-S-methyl (135158-54-2), (6.2) isotianil (224049-04-1), (6.3) probenazole (27605-76-1) and (6.4) tiadinil (223580-51-6).
- (7) Inhibitors of the amino acid and/or protein biosynthesis, for example (7.1) andoprim (23951-85-1), (7.2) blasticidin-S (2079-00-7), (7.3) cyprodinil (121552-61-2), (7.4) kasugamycin (6980-18-3), (7.5) kasugamycin hydrochloride hydrate (19408-46-9), (7.6) mepanipyrim (110235-47-7) and (7.7) pyrimethanil (53112-28-0).
- (8) Inhibitors of the ATP production, for example (8.1) fentin acetate (900-95-8), (8.2) fentin chloride (639-58-7), (8.3) fentin hydroxide (76-87-9) and (8.4) silthiofam (175217-20-6).
- (9) Inhibitors of the cell wall synthesis, for example (9.1) benthialicarb (177406-68-7), (9.2) dimethomorph (110488-70-5), (9.3) flumorph (211867-47-9), (9.4) iprovalicarb (140923-17-7), (9.5) mandipropamid (374726-62-2), (9.6) polyoxins (11113-80-7), (9.7) polyoxorim (22976-86-9), (9.8) validamycin A (37248-47-8) and (9.9) valifenalate (283159-94-4; 283159-90-0).
- (10) Inhibitors of the lipid and membrane synthesis, for example (10.1) biphenyl (92-52-4), (10.2) chloroneb (2675-77-6), (10.3) dicloran (99-30-9), (10.4) edifenphos (17109-49-8), (10.5) etridiazole (2593-15-9), (10.6) iodocarb (55406-53-6), (10.7) iprobenfos (26087-47-8), (10.8) isoprothiolane (50512-35-1), (10.9) propamocarb (25606-41-1), (10.10) propamocarb hydrochloride (25606-41-1), (10.11) prothiocarb (19622-08-3), (10.12) pyrazophos (13457-18-6),

(10.13) quintozene (82-68-8), (10.14) tecnazene (117-18-0) and (10.15) tolclofos-methyl (57018-04-9).

(11) Inhibitors of the melanine biosynthesis, for example (11.1) carpropamid (104030-54-8),
 5 (11.2) diclocymet (139920-32-4), (11.3) fenoxanil (115852-48-7), (11.4) phthalide (27355-22-2),
 (11.5) pyroquilon (57369-32-1) and (11.6) tricyclazole (41814-78-2).

(12) Inhibitors of the nucleic acid synthesis, for example (12.1) benalaxyl (71626-11-4), (12.2)
 10 benalaxyl-M (kiralaxyl) (98243-83-5), (12.3) bupirimate (41483-43-6), (12.4) clozylacon (67932-
 85-8), (12.5) dimethirimol (5221-53-4), (12.6) elthirimol (23947-60-6), (12.7) furalaxyl (57646-30-
 7), (12.8) hymexazol (10004-44-1), (12.9) metalaxyl (57837-19-1), (12.10) metalaxyl-M
 (mefenoxam) (70630-17-0), (12.11) ofurace (58810-48-3), (12.12) oxadixyl (77732-09-3) and
 (12.13) oxolinic acid (14698-29-4).

15 (13) Inhibitors of the signal transduction, for example (13.1) chlozolate (84332-86-5), (13.2)
 fenpiclonil (74738-17-3), (13.3) fludioxonil (131341-86-1), (13.4) iprodione (36734-19-7), (13.5)
 procymidone (32809-16-8), (13.6) quinoxifen (124495-18-7) and (13.7) vinclozolin (50471-44-8).

20 (14) Compounds capable to act as an uncoupler, like for example (14.1) binapacryl (485-31-4),
 (14.2) dinocap (131-72-6), (14.3) ferimzone (89269-64-7), (14.4) fluazinam (79622-59-6) and
 (14.5) meptyldinocap (131-72-6).

(15) Further compounds like for example (15.1) 1-(4-{4-[(5R)-5-(2,6-difluorophenyl)-4,5-dihydro-
 25 1,2-oxazol-3-yl]-1,3-thiazol-2-yl}piperidin-1-yl)-2-[5-methyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol-1-
 yl]ethanone, (15.2) 1-(4-methoxyphenoxy)-3,3-dimethylbutan-2-yl 1H-imidazole-1-carboxylate
 (111227-17-9), (15.3) 2,3,5,6-tetrachloro-4-(methylsulfonyl)pyridine (13108-52-6), (15.4) 2,3-
 dibutyl-6-chlorothieno[2,3-d]pyrimidin-4(3H)-one (221451-58-7), (15.5) 2-[5-methyl-3-
 (trifluoromethyl)-1H-pyrazol-1-yl]-1-(4-{4-[(5R)-5-phenyl-4,5-dihydro-1,2-oxazol-3-yl]-1,3-thiazol-
 30 2-yl}piperidin-1-yl)ethanone, (15.6) 2-butoxy-6-iodo-3-propyl-4H-chromen-4-one, (15.7) 2-
 phenylphenol and salts (90-43-7), (15.8) 3,4,5-trichloropyridine-2,6-dicarbonitrile (17824-85-0),
 (15.9) 3-[5-(4-chlorophenyl)-2,3-dimethyl-1,2-oxazolidin-3-yl]pyridine, (15.10) 3-chloro-5-(4-
 chlorophenyl)-4-(2,6-difluorophenyl)-6-methylpyridazine, (15.11) 4-(4-chlorophenyl)-5-(2,6-
 difluorophenyl)-3,6-dimethylpyridazine, (15.12) 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol, (15.13) 5-
 35 chloro-N'-phenyl-N'-(prop-2-yn-1-yl)thiophene-2-sulfonohydrazide (134-31-6), (15.14) 5-methyl-
 6-octyl[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-amine, (15.15) ametocetradin (865318-97-4), (15.16)
 benthiazole (21564-17-0), (15.17) bethoxazin (163269-30-5), (15.18) capsimycin (70694-08-5),
 (15.19) carvone (99-49-0), (15.20) chinomethionat (2439-01-2), (15.21) chlazafenone (688046-

- 61-9), (15.22) cufraneb (11096-18-7), (15.23) cyflufenamid (180409-60-3), (15.24) cymoxanil (57966-95-7), (15.25) cyprosulfamide (221667-31-8), (15.26) dazomet (533-74-4), (15.27) debacarb (62732-91-6), (15.28) dichlorophen (97-23-4), (15.29) diclomezine (62865-36-5), (15.30) difenzoquat (43222-48-6), (15.31) difenzoquat methylsulphate (43222-48-6), (15.32) 5 diphenylamine (122-39-4), (15.33) ecomate, (15.34) ethyl (2Z)-3-amino-2-cyano-3-phenylprop-2-enoate, (15.35) flumetover (154025-04-4), (15.36) fluoroimide (41205-21-4), (15.37) flusulfamide (106917-52-6), (15.38) flutianil (304900-25-2), (15.39) fosetyl-aluminium (39148-24-8), (15.40) fosetyl-calcium, (15.41) fosetyl-sodium (39148-16-8), (15.42) hexachlorobenzene (118-74-1), (15.43) irumamycin (81604-73-1), (15.44) methasulfocarb (66952-49-6), (15.45) 10 methyl isothiocyanate (556-61-6), (15.46) metrafenone (220899-03-6), (15.47) mildiomycin (67527-71-3), (15.48) N-(4-chlorobenzyl)-3-[3-methoxy-4-(prop-2-yn-1-yloxy)phenyl]propanamide, (15.49) N-[(4-chlorophenyl)(cyano)methyl]-3-[3-methoxy-4-(prop-2-yn-1-yloxy)phenyl]propanamide, (15.50) N-[(5-bromo-3-chloropyridin-2-yl)methyl]-2,4-dichloropyridine-3-carboxamide, (15.51) N-[1-(5-bromo-3-chloropyridin-2-yl)ethyl]-2,4-15 dichloropyridine-3-carboxamide, (15.52) N-[1-(5-bromo-3-chloropyridin-2-yl)ethyl]-2-fluoro-4-iodopyridine-3-carboxamide, (15.53) N-[(E)-[(cyclopropylmethoxy)imino][6-(difluoromethoxy)-2,3-difluorophenyl]methyl]-2-phenylacetamide, (15.54) N-[(Z)-[(cyclopropylmethoxy)imino][6-(difluoromethoxy)-2,3-difluorophenyl]methyl]-2-phenylacetamide (221201-92-9), (15.55) natamycin (7681-93-8), (15.56) nickel dimethyldithiocarbamate (15521-65-0), (15.57) nitrothal-20 isopropyl (10552-74-6), (15.58) N-methyl-2-(1-[[5-methyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol-1-yl]acetyl]piperidin-4-yl)-N-(1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-yl)-1,3-thiazole-4-carboxamide, (15.59) N-methyl-2-(1-[[5-methyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol-1-yl]acetyl]piperidin-4-yl)-N-[(1R)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-yl]-1,3-thiazole-4-carboxamide, (15.60) octhilinone (26530-20-1), (15.61) oxamocarb (917242-12-7), (15.62) oxyfenthiin (34407-87-9), (15.63) 25 pentachlorophenol and salts (87-86-5), (15.64) pentyl {6-[[[(1-methyl-1H-tetrazol-5-yl)(phenyl)methylidene]amino]oxy)methyl]pyridin-2-yl}carbamate, (15.65) phenazine-1-carboxylic acid, (15.66) phenothrin, (15.67) phosphorous acid and its salts (13598-36-2), (15.68) propamocarb-fosetylate, (15.69) propanosine-sodium (88498-02-6), (15.70) proquinazid (189278-12-4), (15.71) pyrrolnitrine (1018-71-9) (known from EP-A 1 559 320), (15.72) quinolin-30 8-ol (134-31-6), (15.73) quinolin-8-ol sulfate (2:1) (134-31-6), (15.74) fenpyrazamine (473798-59-3), (15.75) tebufloquin (376645-78-2), (15.76) tecloftalam (76280-91-6), (15.77) tolifenide (304911-98-6), (15.78) triazoxide (72459-58-6), (15.79) trichlamide (70193-21-4), (15.80) zarilamid (84527-51-5) and salts thereof.
- 35 (16) Further compounds like for example (2.27) 1-methyl-3-(trifluoromethyl)-N-[2'-(trifluoromethyl)biphenyl-2-yl]-1H-pyrazole-4-carboxamide, (2.28) N-(4'-chlorobiphenyl-2-yl)-3-(difluoromethyl)-1-methyl-1H-pyrazole-4-carboxamide, (2.29) N-(2',4'-dichlorobiphenyl-2-yl)-3-(difluoromethyl)-1-methyl-1H-pyrazole-4-carboxamide, (2.30) 3-(difluoromethyl)-1-methyl-N-[4'-

(trifluoromethyl)biphenyl-2-yl]-1H-pyrazole-4-carboxamide, (2.31) N-(2',5'-difluorobiphenyl-2-yl)-1-methyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazole-4-carboxamide, (2.32) 3-(difluoromethyl)-1-methyl-N-[4'-(prop-1-yn-1-yl)biphenyl-2-yl]-1H-pyrazole-4-carboxamide (known from WO 2004/058723), (2.33) 5-fluoro-1,3-dimethyl-N-[4'-(prop-1-yn-1-yl)biphenyl-2-yl]-1H-pyrazole-4-carboxamide (known from WO 2004/058723), (2.34) 2-chloro-N-[4'-(prop-1-yn-1-yl)biphenyl-2-yl]pyridine-3-carboxamide (known from WO 2004/058723), (2.35) 3-(difluoromethyl)-N-[4'-(3,3-dimethylbut-1-yn-1-yl)biphenyl-2-yl]-1-methyl-1H-pyrazole-4-carboxamide (known from WO 2004/058723), (2.36) N-[4'-(3,3-dimethylbut-1-yn-1-yl)biphenyl-2-yl]-5-fluoro-1,3-dimethyl-1H-pyrazole-4-carboxamide (known from WO 2004/058723), (2.37) 3-(difluoromethyl)-N-(4'-ethynylbiphenyl-2-yl)-1-methyl-1H-pyrazole-4-carboxamide (known from WO 2004/058723), (2.38) N-(4'-ethynylbiphenyl-2-yl)-5-fluoro-1,3-dimethyl-1H-pyrazole-4-carboxamide (known from WO 2004/058723), (2.39) 2-chloro-N-(4'-ethynylbiphenyl-2-yl)pyridine-3-carboxamide (known from WO 2004/058723), (2.40) 2-chloro-N-[4'-(3,3-dimethylbut-1-yn-1-yl)biphenyl-2-yl]pyridine-3-carboxamide (known from WO 2004/058723), (2.41) 4-(difluoromethyl)-2-methyl-N-[4'-(trifluoromethyl)biphenyl-2-yl]-1,3-thiazole-5-carboxamide (known from WO 2004/058723), (2.42) 5-fluoro-N-[4'-(3-hydroxy-3-methylbut-1-yn-1-yl)biphenyl-2-yl]-1,3-dimethyl-1H-pyrazole-4-carboxamide (known from WO 2004/058723), (2.43) 2-chloro-N-[4'-(3-hydroxy-3-methylbut-1-yn-1-yl)biphenyl-2-yl]pyridine-3-carboxamide (known from WO 2004/058723), (2.44) 3-(difluoromethyl)-N-[4'-(3-methoxy-3-methylbut-1-yn-1-yl)biphenyl-2-yl]-1-methyl-1H-pyrazole-4-carboxamide (known from WO 2004/058723), (2.45) 5-fluoro-N-[4'-(3-methoxy-3-methylbut-1-yn-1-yl)biphenyl-2-yl]-1,3-dimethyl-1H-pyrazole-4-carboxamide (known from WO 2004/058723), (2.46) 2-chloro-N-[4'-(3-methoxy-3-methylbut-1-yn-1-yl)biphenyl-2-yl]pyridine-3-carboxamide (known from WO 2004/058723) and salts thereof., (15.81) (5-bromo-2-methoxy-4-methylpyridin-3-yl)(2,3,4-trimethoxy-6-methylphenyl)methanone (known from EP-A 1 559 320) and (9.10) N-[2-(4-[[3-(4-chlorophenyl)prop-2-yn-1-yl]oxy]-3-methoxyphenyl)ethyl]-N2-(methylsulfonyl)valinamide (220706-93-4).

The composition according to the invention comprising a mixture of a compound of formula (I) with a bactericide compound can also be particularly advantageous. Examples of suitable bactericide mixing partners can be selected in the following list: bronopol, dichlorophen, nitrapyrin, nickel dimethyldithiocarbamate, kasugamycin, octhilinone, furancarboxylic acid, oxytetracycline, probenazole, streptomycin, tecloftalam, copper sulphate and other copper preparations.

The compounds of formula (I) and the fungicide composition according to the invention can be used to curatively or preventively control the phytopathogenic fungi of plants or crops. Thus, according to a further aspect of the invention, there is provided a method for curatively or preventively controlling the phytopathogenic fungi of plants or crops characterised in that a

compound of formula (I) or a fungicide composition according to the invention is applied to the seed, the plant or to the fruit of the plant or to the soil wherein the plant is growing or wherein it is desired to grow.

The method of treatment according to the invention can also be useful to treat propagation material such as tubers or rhizomes, but also seeds, seedlings or seedlings pricking out and plants or plants pricking out. This method of treatment can also be useful to treat roots. The method of treatment according to the invention can also be useful to treat the overground parts of the plant such as trunks, stems or stalks, leaves, flowers and fruit of the concerned plant.

Among the plants that may be protected by the method according to the invention, mention may be made of cotton; flax; vine; fruit or vegetable crops such as Rosaceae sp. (for instance pip fruit such as apples and pears, but also stone fruit such as apricots, almonds and peaches), Ribesioideae sp., Juglandaceae sp., Betulaceae sp., Anacardiaceae sp., Fagaceae sp., Moraceae sp., Oleaceae sp., Actinidaceae sp., Lauraceae sp., Musaceae sp. (for instance banana trees and plantains), Rubiaceae sp., Theaceae sp., Sterculiaceae sp., Rutaceae sp. (for instance lemons oranges and grapefruit); Solanaceae sp. (for instance tomatoes), Liliaceae sp., Asteraceae sp. (for instance lettuces), Umbelliferae sp., Cruciferae sp., Chenopodiaceae sp., Cucurbitaceae sp., Papilionaceae sp. (for instance peas), Rosaceae sp. (for instance strawberries); major crops such as Graminae sp. (for instance maize, lawn or cereals such as wheat, rye, rice, barley and triticale), Asteraceae sp. (for instance sunflower), Cruciferae sp. (for instance colza), Fabaceae sp. (for instance peanuts), Papilionaceae sp. (for instance soybean), Solanaceae sp. (for instance potatoes), Chenopodiaceae sp. (for instance beetroots), Elaeis sp. (for instance oil palm); horticultural and forest crops; as well as genetically modified homologues of these crops.

Among the diseases of plants or crops that can be controlled by the method according to the invention, mention can be made of :

- Powdery Mildew Diseases such as

Blumeria diseases caused for example by *Blumeria graminis* ;

Podosphaera diseases caused for example by *Podosphaera leucotricha* ;

Sphaerotheca diseases caused for example by *Sphaerotheca fuliginea* ;

Uncinula diseases caused for example by *Uncinula necator* ;

- Rust Diseases such as

Gymnosporangium diseases caused for example by *Gymnosporangium sabinae* ;

Hemileia diseases caused for example by *Hemileia vastatrix* ;

Phakopsora diseases caused for example by *Phakopsora pachyrhizi* and *Phakopsora meibomia* ;

Puccinia diseases caused for example by *Puccinia recondita*, *Puccinia graminis* or *Puccinia striiformis* ;

Uromyces diseases caused for example by *Uromyces appendiculatus* ;

- Oomycete Diseases such as

- 5 Albugo diseases caused for example by *Albugo candida* ;
- Bremia diseases caused for example by *Bremia lactucae* ;
- Peronospora diseases caused for example by *Peronospora pisi* and *Peronospora brassicae* ;
- Phytophthora diseases caused for example by *Phytophthora infestans* ;
- 10 Plasmopara diseases caused for example by *Plasmopara viticola* ;
- Pseudoperonospora diseases caused for example by *Pseudoperonospora humuli* and *Pseudoperonospora cubensis* ;
- Pythium diseases caused for example by *Pythium ultimum* ;
- Leaf spot, Leaf blotch and Leaf Blight Diseases such as
- 15 Alternaria diseases caused for example by *Alternaria solani* ;
- Cercospora diseases caused for example by *Cercospora belicola* ;
- Cladosporium diseases caused for example by *Cladosporium cucumerinum* ;
- Cochliobolus diseases caused for example by *Cochliobolus sativus* (Conidiaform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*) or *Cochliobolus miyabeanus* ;
- 20 Colletotrichum diseases caused for example by *Colletotrichum lindemuthianum* ;
- Cycloconium diseases caused for example by *Cycloconium oleaginum* ;
- Diaporthe diseases caused for example by *Diaporthe citri* ;
- Elsinoe diseases caused for example by *Elsinoe fawcettii* ;
- Gloeosporium diseases caused for example by *Gloeosporium laeticolor* ;
- 25 Glomerella diseases caused for example by *Glomerella cingulata* ;
- Guignardia diseases caused for example by *Guignardia bidwellii* ;
- Leptosphaeria diseases caused for example by *Leptosphaeria maculans* and *Leptosphaeria nodorum* ;
- Magnaporthe diseases caused for example by *Magnaporthe grisea* ;
- 30 Mycosphaerella diseases caused for example by *Mycosphaerella graminicola*, *Mycosphaerella arachidicola* and *Mycosphaerella fijiensis* ;
- Phaeosphaeria diseases caused for example by *Phaeosphaeria nodorum* ;
- Pyrenophora diseases caused for example by *Pyrenophora teres* or *Pyrenophora tritici repentis* ;
- 35 Ramularia- diseases caused for example by *Ramularia collo-cygni* or *Ramularia areola* ;
- Rhynchosporium diseases caused for example by *Rhynchosporium secalis* ;
- Septoria diseases caused for example by *Septoria apii* and *Septoria lycopersici* ;
- Typhula diseases caused for example by *Thyphula incarnata* ;

- Venturia diseases caused for example by *Venturia inaequalis* ;
- Root-, Sheath and Stem Diseases such as
- Corticium diseases caused for example by *Corticium graminearum* ;
- Fusarium diseases caused for example by *Fusarium oxysporum* ;
- 5 Gaeumannomyces diseases caused for example by *Gaeumannomyces graminis* ;
- Rhizoctonia diseases caused for example by *Rhizoctonia solani* ;
- Sarocladium diseases caused for example by *Sarocladium oryzae* ;
- Sclerotium diseases caused for example by *Sclerotium oryzae* ;
- Tapesia diseases caused for example by *Tapesia acuformis* ;
- 10 Thielaviopsis diseases caused for example by *Thielaviopsis basicola* ;
- Ear and Panicle Diseases including Maize cob such as
- Alternaria diseases caused for example by *Alternaria spp.* ;
- Aspergillus diseases caused for example by *Aspergillus flavus* ;
- Cladosporium diseases caused for example by *Cladosporium cladosporioides* ;
- 15 Claviceps diseases caused for example by *Claviceps purpurea* ;
- Fusarium diseases caused for example by *Fusarium culmorum* ;
- Gibberella diseases caused for example by *Gibberella zeae* ;
- Monographella diseases caused for example by *Monographella nivalis* ;
- Smut- and Bunt Diseases such as
- 20 Sphacelotheca diseases caused for example by *Sphacelotheca reiliana* ;
- Tilletia diseases caused for example by *Tilletia caries* ;
- Urocystis diseases caused for example by *Urocystis occulta* ;
- Ustilago diseases caused for example by *Ustilago nuda* ;
- Fruit Rot and Mould Diseases such as
- 25 Aspergillus diseases caused for example by *Aspergillus flavus* ;
- Botrytis diseases caused for example by *Botrytis cinerea* ;
- Penicillium diseases caused for example by *Penicillium expansum* and *Penicillium purpurogenum* ;
- Rhizopus diseases caused by example by *Rhizopus stolonifer*
- 30 Sclerotinia diseases caused for example by *Sclerotinia sclerotiorum* ;
- Verticillium diseases caused for example by *Verticillium alboatrum* ;
- Seed- and Soilborne Decay, Mould, Wilt, Rot and Damping-off diseases
- Alternaria diseases caused for example by *Alternaria brassicicola* ;
- Aphanomyces diseases caused for example by *Aphanomyces euteiches* ;
- 35 Ascochyta diseases caused for example by *Ascochyta lentis* ;
- Aspergillus diseases caused for example by *Aspergillus flavus* ;
- Cladosporium diseases caused for example by *Cladosporium herbarum* ;
- Cochliobolus diseases caused for example by *Cochliobolus sativus* ;

- (*Conidiaform: Drechslera, Bipolaris Syn: Helminthosporium*) ;
 Colletotrichum diseases caused for example by *Colletotrichum coccodes* ;
 Fusarium diseases caused for example by *Fusarium culmorum* ;
 Gibberella diseases caused for example by *Gibberella zeae* ;
 5 Macrophomina diseases caused for example by *Macrophomina phaseolina* ;
 Microdochium diseases caused for example by *Microdochium nivale* ;
 Monographella diseases caused for example by *Monographella nivalis* ;
 Penicillium diseases caused for example by *Penicillium expansum* ;
 Phoma diseases caused for example by *Phoma lingam* ;
 10 Phomopsis diseases caused for example by *Phomopsis sojae* ;
 Phytophthora diseases caused for example by *Phytophthora cactorum* ;
 Pyrenophora diseases caused for example by *Pyrenophora graminea* ;
 Pyricularia diseases caused for example by *Pyricularia oryzae* ;
 Pythium diseases caused for example by *Pythium ultimum* ;
 15 Rhizoctonia diseases caused for example by *Rhizoctonia solani* ;
 Rhizopus diseases caused for example by *Rhizopus oryzae* ;
 Sclerotium diseases caused for example by *Sclerotium rolfsii* ;
 Septoria diseases caused for example by *Septoria nodorum* ;
 Typhula diseases caused for example by *Typhula incarnata* ;
 20 Verticillium diseases caused for example by *Verticillium dahliae* ;
 • Canker, Broom and Dieback Diseases such as
 Nectria diseases caused for example by *Nectria galligena* ;
 • Blight Diseases such as
 Monilinia diseases caused for example by *Monilinia laxa* ;
 25 • Leaf Blister or Leaf Curl Diseases including deformation of blooms and fruit such
 as
 Exobasidium diseases caused for example by *Exobasidium vexans*.
 Taphrina diseases caused for example by *Taphrina deformans* ;
 • Decline Diseases of Wooden Plants such as
 30 Esca disease caused for example by *Phaeomoniella clamydospora*, *Phaeoacremonium
 aleophilum* and *Fomitiporia mediterranea* ;
 Ganoderma diseases caused by example by *Ganoderma boninense* ;
 • Diseases of Flowers and Seeds such as
 Botrytis diseases caused for example by *Botrytis cinerea* ;
 35 • Diseases of Tubers such as
 Rhizoctonia diseases caused for example by *Rhizoctonia solani* ;
 Helminthosporium diseases caused for example by *Helminthosporium solani* ;
 • Club root diseases such as

Plasmodiophora diseases, caused for example by *Plasmodiophora brassicae* ;

- Diseases caused by Bacterial Organisms such as

Xanthomonas species for example *Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*;

Pseudomonas species for example *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*;

5 Erwinia species for example *Erwinia amylovora*.

The fungicide composition according to the invention can also be used against fungal diseases liable to grow on or inside timber. The term "timber" means all types of species of wood, and all types of working of this wood intended for construction, for example solid wood, high-density
10 wood, laminated wood, and plywood. The method for treating timber according to the invention mainly consists in contacting one or more compounds according to the invention, or a composition according to the invention; this includes for example direct application, spraying, dipping, injection or any other suitable means.

15 The dose of active compound usually applied in the methods of treatment according to the invention is generally and advantageously from 10 to 800 g/ha, preferably from 50 to 300 g/ha for applications in foliar treatment. The dose of active substance applied is generally and advantageously from 2 to 200 g per 100 kg of seed, preferably from 3 to 150 g per 100 kg of seed in the case of seed treatment.

20 It is clearly understood that the doses indicated herein are given as illustrative examples of the method according to the invention. A person skilled in the art will know how to adapt the application doses, notably according to the nature of the plant or crop to be treated.

Furthermore combinations and compositions according to the invention may also be used to
25 reduce the contents of mycotoxins in plants and the harvested plant material and therefore in foods and animal feed stuff made therefrom.

Especially but not exclusively the following mycotoxins can be specified:

Deoxynivalenole (DON), Nivalenole, 15-Ac-DON, 3-Ac-DON, T2- und HT2- Toxins, Fumonisin, Zearalenone Moniliformine, Fusarin, Diacetoxyscirpenole (DAS), Beauvericin, Enniatin, Fusaroproliferin, Fusarenol, Ochratoxins, Patulin, Ergot alkaloids and Aflatoxins, which are caused for example by the following fungal diseases: *Fusarium spec.*, like *Fusarium acuminatum*, *F. avenaceum*, *F. crookwellense*, *F. culmorum*, *F. graminearum* (*Gibberella zeae*), *F. equiseti*, *F. fujikuroi*, *F. musarum*, *F. oxysporum*, *F. proliferatum*, *F. poae*, *F. pseudograminearum*, *F. sambucinum*, *F. scirpi*, *F. semitectum*, *F. solani*, *F. sporotrichoides*,
30 *F. langsethiae*, *F. subglutinans*, *F. tricinctum*, *F. verticillioides* and others but also by *Aspergillus spec.*, *Penicillium spec.*, *Claviceps purpurea*, *Stachybotrys spec.* and others.

The present invention therefore relates to the use of compounds of formula (I) as herein-

described for the reduction of mycotoxins in plants and part of plants, and to methods of combating phytopathogenic and mycotoxin producing fungi characterized in that compounds of formula (I) as herein-described are applied to these fungi and/or their habitat.

5 The present invention therefore relates to the use of compounds of formula (I) as herein-described as insecticide, and/or nematicide.

The method of treatment according to the invention can be used in the treatment of genetically modified organisms (GMOs), e.g. plants or seeds. Genetically modified plants (or transgenic plants)
 10 are plants in which a heterologous gene has been stably integrated into the genome. The expression "heterologous gene" essentially means a gene which is provided or assembled outside the plant and when introduced in the nuclear, chloroplastic or mitochondrial genome gives the transformed plant new or improved agronomic or other properties by expressing a protein or polypeptide of interest or by downregulating or silencing other gene(s) which are present in the plant
 15 (using for example, antisense technology, co suppression technology or RNA interference – RNAi - technology). A heterologous gene that is located in the genome is also called a transgene. A transgene that is defined by its particular location in the plant genome is called a transformation or transgenic event.

Depending on the plant species or plant cultivars, their location and growth conditions (soils,
 20 climate, vegetation period, diet), the treatment according to the invention may also result in superadditive ("synergistic") effects. Thus, for example, reduced application rates and/or a widening of the activity spectrum and/or an increase in the activity of the active compounds and compositions which can be used according to the invention, better plant growth, increased tolerance to high or low temperatures, increased tolerance to drought or to water or soil salt
 25 content, increased flowering performance, easier harvesting, accelerated maturation, higher harvest yields, bigger fruits, larger plant height, greener leaf color, earlier flowering, higher quality and/or a higher nutritional value of the harvested products, higher sugar concentration within the fruits, better storage stability and/or processability of the harvested products are possible, which exceed the effects which were actually to be expected.

30 At certain application rates, the active compound combinations according to the invention may also have a strengthening effect in plants. Accordingly, they are also suitable for mobilizing the defense system of the plant against attack by unwanted phytopathogenic fungi and/ or microorganisms and/or viruses. This may, if appropriate, be one of the reasons of the enhanced activity of the combinations according to the invention, for example against fungi. Plant-strengthening
 35 (resistance-inducing) substances are to be understood as meaning, in the present context, those substances or combinations of substances which are capable of stimulating the defense system of

43

plants in such a way that, when subsequently inoculated with unwanted phytopathogenic fungi and/ or microorganisms and/or viruses, the treated plants display a substantial degree of resistance to these unwanted phytopathogenic fungi and/ or microorganisms and/or viruses. In the present case, unwanted phytopathogenic fungi and/ or microorganisms and/or viruses are to be understood as meaning phytopathogenic fungi, bacteria and viruses. Thus, the substances according to the invention can be employed for protecting plants against attack by the abovementioned pathogens within a certain period of time after the treatment. The period of time within which protection is effected generally extends from 1 to 10 days, preferably 1 to 7 days, after the treatment of the plants with the active compounds.

10 Plants and plant cultivars which are preferably to be treated according to the invention include all plants which have genetic material which impart particularly advantageous, useful traits to these plants (whether obtained by breeding and/or biotechnological means).

15 Plants and plant cultivars which are also preferably to be treated according to the invention are resistant against one or more biotic stresses, i.e. said plants show a better defense against animal and microbial pests, such as against nematodes, insects, mites, phytopathogenic fungi, bacteria, viruses and/or viroids.

20 Plants and plant cultivars which may also be treated according to the invention are those plants which are resistant to one or more abiotic stresses. Abiotic stress conditions may include, for example, drought, cold temperature exposure, heat exposure, osmotic stress, flooding, increased soil salinity, increased mineral exposure, ozon exposure, high light exposure, limited availability of nitrogen nutrients, limited availability of phosphorus nutrients, shade avoidance.

25 Plants and plant cultivars which may also be treated according to the invention, are those plants characterized by enhanced yield characteristics. Increased yield in said plants can be the result of, for example, improved plant physiology, growth and development, such as water use efficiency, water retention efficiency, improved nitrogen use, enhanced carbon assimilation, improved photosynthesis, increased germination efficiency and accelerated maturation. Yield can furthermore be affected by improved plant architecture (under stress and non-stress conditions), including but not limited to, early flowering, flowering control for hybrid seed production, seedling vigor, plant size, internode number and distance, root growth, seed size, fruit size, pod size, pod or ear number, seed number per pod or ear, seed mass, enhanced seed filling, reduced seed dispersal, reduced pod dehiscence and lodging resistance. Further yield traits include seed composition, such as carbohydrate content, protein content, oil content and composition, nutritional value, reduction in anti-nutritional compounds, improved processability and better storage stability.

35

44

Plants that may be treated according to the invention are hybrid plants that already express the characteristic of heterosis or hybrid vigor which results in generally higher yield, vigor, health and resistance towards biotic and abiotic stress factors. Such plants are typically made by

5 crossing an inbred male-sterile parent line (the female parent) with another inbred male-fertile parent line (the male parent). Hybrid seed is typically harvested from the male sterile plants and sold to growers. Male sterile plants can sometimes (e.g. in corn) be produced by detasseling, i.e. the mechanical removal of the male reproductive organs (or males flowers) but, more typically, male sterility is the result of genetic determinants in the plant genome. In that case, and

10 especially when seed is the desired product to be harvested from the hybrid plants it is typically useful to ensure that male fertility in the hybrid plants is fully restored. This can be accomplished by ensuring that the male parents have appropriate fertility restorer genes which are capable of restoring the male fertility in hybrid plants that contain the genetic determinants responsible for male-sterility. Genetic determinants for male sterility may be located in the cytoplasm. Examples

15 of cytoplasmic male sterility (CMS) were for instance described in Brassica species (WO-1992/005251, WO-1995/009910, WO-1998/27806, WO-2005/002324, WO-2006/021972 and US 6,229,072). However, genetic determinants for male sterility can also be located in the nuclear genome. Male sterile plants can also be obtained by plant biotechnology methods such as genetic engineering. A particularly useful means of obtaining male-sterile plants is described

20 in WO-1989/10396 in which, for example, a ribonuclease such as barnase is selectively expressed in the tapetum cells in the stamens. Fertility can then be restored by expression in the tapetum cells of a ribonuclease inhibitor such as barstar (e.g. WO-1991/002069).

Plants or plant cultivars (obtained by plant biotechnology methods such as genetic engineering)

25 which may be treated according to the invention are herbicide-tolerant plants, i.e. plants made tolerant to one or more given herbicides. Such plants can be obtained either by genetic transformation, or by selection of plants containing a mutation imparting such herbicide tolerance.

Herbicide-tolerant plants are for example glyphosate-tolerant plants, i.e. plants made tolerant to

30 the herbicide glyphosate or salts thereof. Plants can be made tolerant to glyphosate through different means. For example, glyphosate-tolerant plants can be obtained by transforming the plant with a gene encoding the enzyme 5-enolpyruvylshikimate-3-phosphate synthase (EPSPS). Examples of such EPSPS genes are the AroA gene (mutant CT7) of the bacterium *Salmonella typhimurium* (Comai et al., Science (1983), 221, 370-371), the CP4 gene of the bacterium

35 *Agrobacterium* sp. (Barry et al., Curr. Topics Plant Physiol. (1992), 7, 139-145), the genes encoding a Petunia EPSPS (Shah et al., Science (1986), 233, 478-481), a Tomato EPSPS (Gasser et al., J. Biol. Chem. (1988), 263, 4280-4289), or an Eleusine EPSPS (WO-2001/66704). It can also be a mutated EPSPS as described in for example EP-A 0837944, WO-2000/066746,

WO-2000/066747 or WO-2002/026995. Glyphosate-tolerant plants can also be obtained by expressing a gene that encodes a glyphosate oxido-reductase enzyme as described in US 5,776,760 and US 5,463,175. Glyphosate-tolerant plants can also be obtained by expressing a gene that encodes a glyphosate acetyl transferase enzyme as described in for example WO-2002/036782, WO-2003/092360, WO-2005/012515 and WO-2007/024782. Glyphosate-tolerant plants can also be obtained by selecting plants containing naturally-occurring mutations of the above-mentioned genes, as described in for example WO-2001/024615 or WO-2003/013226.

Other herbicide resistant plants are for example plants that are made tolerant to herbicides inhibiting the enzyme glutamine synthase, such as bialaphos, phosphinothricin or glufosinate.

Such plants can be obtained by expressing an enzyme detoxifying the herbicide or a mutant glutamine synthase enzyme that is resistant to inhibition. One such efficient detoxifying enzyme is an enzyme encoding a phosphinothricin acetyltransferase (such as the bar or pat protein from Streptomyces species). Plants expressing an exogenous phosphinothricin acetyltransferase are for example described in US 5,561,236; US 5,648,477; US 5,646,024; US 5,273,894; US 5,637,489; US 5,276,268; US 5,739,082; US 5,908,810 and US 7,112,665.

Further herbicide-tolerant plants are also plants that are made tolerant to the herbicides inhibiting the enzyme hydroxyphenylpyruvatedioxygenase (HPPD).

Hydroxyphenylpyruvatedioxygenases are enzymes that catalyze the reaction in which parahydroxyphenylpyruvate (HPP) is transformed into homogentisate. Plants tolerant to HPPD-inhibitors can be transformed with a gene encoding a naturally-occurring resistant HPPD enzyme, or a gene encoding a mutated HPPD enzyme as described in WO-1996/038567, WO-1999/024585 and WO-1999/024586. Tolerance to HPPD-inhibitors can also be obtained by transforming plants with genes encoding certain enzymes enabling the formation of homogentisate despite the inhibition of the native HPPD enzyme by the HPPD-inhibitor. Such plants and genes are described in WO-1999/034008 and WO-2002/36787. Tolerance of plants to HPPD inhibitors can also be improved by transforming plants with a gene encoding an enzyme prephenate dehydrogenase in addition to a gene encoding an HPPD-tolerant enzyme, as described in WO-2004/024928.

Still further herbicide resistant plants are plants that are made tolerant to acetolactate synthase (ALS) inhibitors. Known ALS-inhibitors include, for example, sulfonylurea, imidazolinone, triazolopyrimidines, pyrimidinyloxy(thio)benzoates, and/or sulfonylaminocarbonyltriazolinone herbicides. Different mutations in the ALS enzyme (also known as acetohydroxyacid synthase, AHAS) are known to confer tolerance to different herbicides and groups of herbicides, as described for example in Tranel and Wright, Weed Science (2002), 50, 700-712, but also, in US 5,605,011, US 5,378,824, US 5,141,870, and US 5,013,659. The production of sulfonylurea-tolerant plants and imidazolinone-tolerant plants is described in US 5,605,011; US 5,013,659; US 5,141,870; US 5,767,361; US 5,731,180; US 5,304,732; US 4,761,373; US 5,331,107; US 5,928,937; and US 5,378,824; and international publication WO-1996/033270. Other

imidazolinone-tolerant plants are also described in for example WO-2004/040012, WO-2004/106529, WO-2005/020673, WO-2005/093093, WO-2006/007373, WO-2006/015376, WO-2006/024351, and WO-2006/060634. Further sulfonylurea- and imidazolinone-tolerant plants are also described in for example WO-2007/024782.

- 5 Other plants tolerant to imidazolinone and/or sulfonylurea can be obtained by induced mutagenesis, selection in cell cultures in the presence of the herbicide or mutation breeding as described for example for soybeans in US 5,084,082, for rice in WO-1997/41218, for sugar beet in US 5,773,702 and WO-1999/057965, for lettuce in US 5,198,599, or for sunflower in WO-2001/065922.

10

Plants or plant cultivars (obtained by plant biotechnology methods such as genetic engineering) which may also be treated according to the invention are insect-resistant transgenic plants, i.e. plants made resistant to attack by certain target insects. Such plants can be obtained by genetic transformation, or by selection of plants containing a mutation imparting such insect resistance.

- 15 An "insect-resistant transgenic plant", as used herein, includes any plant containing at least one transgene comprising a coding sequence encoding:

- 20 1) an insecticidal crystal protein from *Bacillus thuringiensis* or an insecticidal portion thereof, such as the insecticidal crystal proteins listed by Crickmore et al., Microbiology and Molecular Biology Reviews (1998), 62, 807-813, updated by Crickmore et al. (2005) at the *Bacillus thuringiensis* toxin nomenclature, online at: http://www.lifesci.sussex.ac.uk/Home/Neil_Crickmore/Bt/), or insecticidal portions thereof, e.g., proteins of the Cry protein classes Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1F, Cry2Ab, Cry3Aa, or Cry3Bb or insecticidal portions thereof; or
- 25 2) a crystal protein from *Bacillus thuringiensis* or a portion thereof which is insecticidal in the presence of a second other crystal protein from *Bacillus thuringiensis* or a portion thereof, such as the binary toxin made up of the Cry34 and Cry35 crystal proteins (Moellenbeck et al., Nat. Biotechnol. (2001), 19, 668-72; Schnepf et al., Applied Environm. Microbiol. (2006), 71, 1765-1774); or
- 30 3) a hybrid insecticidal protein comprising parts of different insecticidal crystal proteins from *Bacillus thuringiensis*, such as a hybrid of the proteins of 1) above or a hybrid of the proteins of 2) above, e.g., the Cry1A.105 protein produced by corn event MON98034 (WO-2007/027777); or
- 35 4) a protein of any one of 1) to 3) above wherein some, particularly 1 to 10, amino acids have been replaced by another amino acid to obtain a higher insecticidal activity to a target insect species, and/or to expand the range of target insect species affected, and/or because of changes introduced into the encoding DNA during cloning or transformation, such as the Cry3Bb1 protein in corn events MON863 or MON88017, or the Cry3A protein in corn event MIR604;

5) an insecticidal secreted protein from *Bacillus thuringiensis* or *Bacillus cereus*, or an insecticidal portion thereof, such as the vegetative insecticidal (VIP) proteins listed at: http://www.lifesci.sussex.ac.uk/home/Neil_Crickmore/Bt/vip.html, e.g., proteins from the VIP3Aa protein class; or

6) a secreted protein from *Bacillus thuringiensis* or *Bacillus cereus* which is insecticidal in the presence of a second secreted protein from *Bacillus thuringiensis* or *B. cereus*, such as the binary toxin made up of the VIP1A and VIP2A proteins (WO-1994/21795); or

7) a hybrid insecticidal protein comprising parts from different secreted proteins from *Bacillus thuringiensis* or *Bacillus cereus*, such as a hybrid of the proteins in 1) above or a hybrid of the proteins in 2) above; or

8) a protein of any one of 1) to 3) above wherein some, particularly 1 to 10, amino acids have been replaced by another amino acid to obtain a higher insecticidal activity to a target insect species, and/or to expand the range of target insect species affected, and/or because of changes introduced into the encoding DNA during cloning or transformation (while still encoding an insecticidal protein), such as the VIP3Aa protein in cotton event COT102.

Of course, an insect-resistant transgenic plant, as used herein, also includes any plant comprising a combination of genes encoding the proteins of any one of the above classes 1 to 8.

In one embodiment, an insect-resistant plant contains more than one transgene encoding a protein of any one of the above classes 1 to 8, to expand the range of target insect species affected when using different proteins directed at different target insect species, or to delay insect resistance development to the plants by using different proteins insecticidal to the same target insect species but having a different mode of action, such as binding to different receptor binding sites in the insect.

Plants or plant cultivars (obtained by plant biotechnology methods such as genetic engineering) which may also be treated according to the invention are tolerant to abiotic stresses. Such plants can be obtained by genetic transformation, or by selection of plants containing a mutation imparting such stress resistance. Particularly useful stress tolerance plants include:

- a. plants which contain a transgene capable of reducing the expression and/or the activity of poly(ADP-ribose)polymerase (PARP) gene in the plant cells or plants as described in WO-2000/004173 or WO2006/045633 or PCT/EP07/004142.

- b. plants which contain a stress tolerance enhancing transgene capable of reducing the expression and/or the activity of the PARG encoding genes of the plants or plants cells, as described e.g. in WO-2004/090140.
- c. plants which contain a stress tolerance enhancing transgene coding for a plant-functional enzyme of the nicotinamide adenine dinucleotide salvage synthesis pathway including nicotinamidase, nicotinate phosphoribosyltransferase, nicotinic acid mononucleotide adenylyl transferase, nicotinamide adenine dinucleotide synthetase or nicotine amide phosphoribosyltransferase as described e.g. in WO2006/032469 or WO-2006/133827 or PCT/EP07/002433.

Plants or plant cultivars (obtained by plant biotechnology methods such as genetic engineering) which may also be treated according to the invention show altered quantity, quality and/or storage-stability of the harvested product and/or altered properties of specific ingredients of the harvested product such as :

- 1) transgenic plants which synthesize a modified starch, which in its physical-chemical characteristics, in particular the amylose content or the amylose/amylopectin ratio, the degree of branching, the average chain length, the side chain distribution, the viscosity behaviour, the gelling strength, the starch grain size and/or the starch grain morphology, is changed in comparison with the synthesised starch in wild type plant cells or plants, so that this is better suited for special applications. Said transgenic plants synthesizing a modified starch are disclosed, for example, in EP 0571427, WO-1995/004826, EP 0719338, WO-1996/15248, WO-1996/19581, WO-1996/27674, WO-1997/11188, WO-1997/26362, WO-1997/32985, WO-1997/42328, WO-1997/44472, WO-1997/45545, WO-1998/27212, WO-1998/40503, WO99/58688, WO-1999/58690, WO-1999/58654, WO-2000/008184, WO-2000/008185, WO-2000/008175, WO-2000/28052, WO-2000/77229, WO-2001/12782, WO-2001/12826, WO-2002/101059, WO-2003/071860, WO-2004/056999, WO-2005/030942, WO-2005/030941, WO-2005/095632, WO-2005/095617, WO-2005/095619, WO-2005/095618, WO-2005/123927, WO-2006/018319, WO-2006/103107, WO-2006/108702, WO-2007/009823, WO-2000/22140, WO-2006/063862, WO-2006/072603, WO-2002/034923, EP 06090134.5, EP 06090228.5, EP 06090227.7, EP 07090007.1, EP 07090009.7, WO-2001/14569, WO-2002/79410, WO-2003/33540, WO-2004/078983, WO-2001/19975, WO-1995/26407, WO-1996/34968, WO-1998/20145, WO-1999/12950, WO-1999/66050, WO-1999/53072, US 6,734,341, WO-2000/11192, WO-1998/22604, WO-1998/32326, WO-2001/98509, WO-2001/98509, WO-2005/002359, US 5,824,790, US 6,013,861,

WO-1994/004693, WO-1994/009144, WO-1994/11520, WO-1995/35026, WO-1997/20936.

2) transgenic plants which synthesize non starch carbohydrate polymers or which synthesize non starch carbohydrate polymers with altered properties in comparison to wild type plants without genetic modification. Examples are plants producing polyfructose, especially of the inulin and levan-type, as disclosed in EP 0663956, WO-1996/001904, WO-1996/021023, WO-1998/039460, and WO-1999/024593, plants producing alpha 1,4 glucans as disclosed in WO-1995/031553, US 2002/031826, US 6,284,479, US 5,712,107, WO-1997/047806, WO-1997/047807, WO-1997/047808 and WO-2000/014249, plants producing alpha-1,6 branched alpha-1,4-glucans, as disclosed in WO-2000/73422, plants producing alternan, as disclosed in WO-2000/047727, EP 06077301.7, US 5,908,975 and EP 0728213,

3) transgenic plants which produce hyaluronan, as for example disclosed in WO-2006/032538, WO-2007/039314, WO-2007/039315, WO-2007/039316, JP 2006/304779, and WO-2005/012529.

Plants or plant cultivars (that can be obtained by plant biotechnology methods such as genetic engineering) which may also be treated according to the invention are plants, such as cotton plants, with altered fiber characteristics. Such plants can be obtained by genetic transformation, or by selection of plants contain a mutation imparting such altered fiber characteristics and include:

- a) Plants, such as cotton plants, containing an altered form of cellulose synthase genes as described in WO-1998/000549
- b) Plants, such as cotton plants, containing an altered form of rsw2 or rsw3 homologous nucleic acids as described in WO2004/053219
- c) Plants, such as cotton plants, with increased expression of sucrose phosphate synthase as described in WO-2001/017333
- d) Plants, such as cotton plants, with increased expression of sucrose synthase as described in WO02/45485
- e) Plants, such as cotton plants, wherein the timing of the plasmodesmatal gating at the basis of the fiber cell is altered, e.g. through downregulation of fiberselective β 1,3-glucanase as described in WO2005/017157
- f) Plants, such as cotton plants, having fibers with altered reactivity, e.g. through the expression of N-acetylglucosaminetransferase gene including nodC and chitinsynthase genes as described in WO2006/136351

Plants or plant cultivars (that can be obtained by plant biotechnology methods such as genetic engineering) which may also be treated according to the invention are plants, such as oilseed

rape or related Brassica plants, with altered oil profile characteristics. Such plants can be obtained by genetic transformation or by selection of plants contain a mutation imparting such altered oil characteristics and include:

- 5 a) Plants, such as oilseed rape plants, producing oil having a high oleic acid content as described e.g. in US 5,969,169, US 5,840,946 or US 6,323,392 or US 6,063,947
- b) Plants such as oilseed rape plants, producing oil having a low linolenic acid content as described in US 6,270,828, US 6,169,190 or US 5,965,755
- c) Plant such as oilseed rape plants, producing oil having a low level of saturated fatty acids as described e.g. in US 5,434,283

10

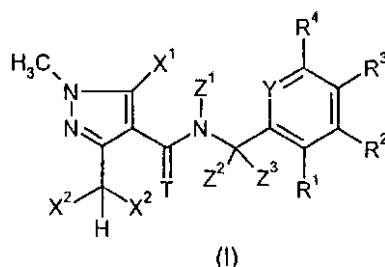
Particularly useful transgenic plants which may be treated according to the invention are plants which comprise one or more genes which encode one or more toxins, such as the following which are sold under the trade names YIELD GARD® (for example maize, cotton, soya beans), KnockOut® (for example maize), BiteGard® (for example maize), Bt-Xtra® (for example maize), 15 StarLink® (for example maize), Bollgard® (cotton), Nucoat® (cotton), Nucoat 33B® (cotton), NatureGard® (for example maize), Protecta® and NewLeaf® (potato). Examples of herbicide-tolerant plants which may be mentioned are maize varieties, cotton varieties and soya bean varieties which are sold under the trade names Roundup Ready® (tolerance to glyphosate, for example maize, cotton, soya bean), Liberty Link® (tolerance to phosphinotricin, for example 20 oilseed rape), IMI® (tolerance to imidazolinones) and STS® (tolerance to sulphonylureas, for example maize). Herbicide-resistant plants (plants bred in a conventional manner for herbicide tolerance) which may be mentioned include the varieties sold under the name Clearfield® (for example maize).

25 Particularly useful transgenic plants which may be treated according to the invention are plants containing transformation events, or combination of transformation events, that are listed for example in the databases from various national or regional regulatory agencies (see for example http://gmoinfo.jrc.it/gmp_browse.aspx and <http://www.agbios.com/dbase.php>).

30 The compounds or mixtures according to the invention can also be used for the preparation of composition useful to curatively or preventively treat human or animal fungal diseases such as, for example, mycoses, dermatoses, trichophyton diseases and candidiases or diseases caused by *Aspergillus spp.*, for example *Aspergillus fumigatus*.

35 The various aspects of the invention will now be illustrated with reference to the following table of compound examples and the following preparation or efficacy examples.

Table 1 illustrates in a non-limiting manner examples of compounds of formula (I) according to the invention.



In table 1, M+H (Apcl+) means the molecular ion peak plus 1 a.m.u. (atomic mass unit) as observed in mass spectroscopy via positive atmospheric pressure chemical ionisation.

In table 1, the logP values were determined in accordance with EEC Directive 79/831 Annex V.A8 by HPLC (High Performance Liquid Chromatography) on a reversed-phase column (C 18), using the method described below :

Temperature: 40°C ; Mobile phases : 0.1% aqueous formic acid and acetonitrile ; linear gradient from 10% acetonitrile to 90% acetonitrile.

Calibration was carried out using unbranched alkan-2-ones (comprising 3 to 16 carbon atoms) with known logP values (determination of the logP values by the retention times using linear interpolation between two successive alkanones). lambda-max-values were determined using UV-spectra from 200 nm to 400 nm and the peak values of the chromatographic signals.

Table 2 provides the NMR data (^1H and/or ^{13}C) of a selected number of compounds from table 1.

Example	X ¹	X ²	T	Z ¹	Z ²	Z ³	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	R ⁵	logP	Mass M+H	NMR
1	F	F	O	cyclopropyl	H	H	CF ₃	H	H	Cl	CR ⁵	H	3.8	426	table 2
2	F	F	O	cyclopropyl	H	H	CF ₃	H	H	H	CR ⁵	Cl	3.46	426	table 2
3	F	F	O	cyclopropyl	H	H	trimethylsilyl	H	H	H	CR ⁵	H	4.36	396	table 2
4	F	F	O	cyclopropyl	H	H	Br	H	H	Cl	CR ⁵	H	3.67	436	table 2
5	F	F	O	cyclopropyl	H	H	CF ₃	H	H	Cl	CR ⁵	F	3.62	444	table 2
6	F	F	O	cyclopropyl	H	H	propan-2-yl	H	H	H	CR ⁵	H	3.35	366	table 2
7	F	F	S	cyclopropyl	H	H	Cl	H	CF ₃	H	N		4.11	443	
8	F	F	O	cyclopropyl	H	H	I	H	H	H	CR ⁵	F	3.26	468	
9	F	F	O	cyclopropyl	H	H	I	H	H	H	CR ⁵	H	3.37	450	table 2
10	F	F	O	cyclopropyl	H	H	Br	H	H	F	CR ⁵	F	3.21	438	
11	F	F	O	cyclopropyl	H	H	trimethylsilyl	H	H	H	CR ⁵	F	4.31	414	table 2

52

Example	X ¹	X ²	T	Z ¹	Z ²	Z ³	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	R ⁵	logP	Mass M+H	NMR
12	F	F	O	cyclopropyl	H	H	CF ₃	H	H	CH ₃	CR ⁵	H	3.78	406	
13	F	F	O	cyclopropyl	H	H	ethyl(dimethyl) silyl	H	H	H	CR ⁵	H	4.75	410	
14	F	F	O	cyclopropyl	H	H	triethylsilyl	H	H	H	CR ⁵	H	5.53	438	table 2
15	F	F	O	cyclopropyl	H	H	CF ₃	H	H	Cl	CR ⁵	Cl	3.89	460	
16	F	F	O	cyclopropyl	H	H	Br	H	Br	F	CR ⁵	H	3.96	498	
17	F	F	O	cyclopropyl	H	H	Br	H	CH ₃	Br	CR ⁵	H	4.19	494	
18	F	F	O	cyclopropyl	H	H	Cl	Cl	H	Cl	CR ⁵	H	4.11	426	
19	F	F	O	cyclopropyl	H	H	I	H	H	H	CR ⁵	Cl	3.58	484	
20	F	F	O	cyclopropyl	H	H	I	H	Cl	H	CR ⁵	H	3.99	484	
21	F	F	O	cyclopropyl	H	H	I	H	H	Br	CR ⁵	H	3.94	528	
22	F	F	O	cyclopropyl	H	CH ₃	I	H	H	H	CR ⁵	H	3.48	464	
22a	F	F	O	cyclopropyl	H	CH ₃	I	H	H	H	CR ⁵	H	Enantiomer (-)		

Example	X ¹	X ²	T	Z ¹	Z ²	Z ³	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	R ⁵	logP	Mass M+H	NMR
22b	F	F	O	cyclopropyl	H	CH ₃	I	H	H	H	CR ⁵	H	Enantiomer (+)		
23	F	F	O	cyclopropyl	H	H	I	H	H	Cl	CR ⁵	H	3.83	484	
24	F	F	O	cyclopropyl	H	H	trimethylsilyl	H	H	Cl	CR ⁵	H	4.81	430	table 2
25	F	F	O	cyclopropyl	H	H	CF ₃	H	Cl	Cl	CR ⁵	H	4.34		
26	F	F	O	cyclopropyl	H	CH ₃	pentyl	H	H	H	CR ⁵	H	4.92	408	
27	F	F	O	cyclopropyl	H	H	pentyl	H	H	H	CR ⁵	Cl	5	428	table 2
28	F	F	O	cyclopropyl	H	H	pentyl	H	H	H	CR ⁵	H	4.62	394	
29	F	F	O	cyclopropyl	H	H	propan-2-yl	H	H	Cl	CR ⁵	H	4.09	400	table 2
30	F	F	O	cyclopropyl	H	H	(trifluoromethyl)- sulfanyl	H	H	H	CR ⁵	H	3.74	424	table 2
31	F	F	O	cyclopropyl	H	H	2-methylpropyl	H	Cl	H	CR ⁵	H	4.59	414	
32	F	F	O	cyclopropyl	H	H	2-methylpropyl	H	H	H	CR ⁵	Cl	4.44	414	table 2
33	F	F	O	cyclopropyl	H	H	2-methylpropyl	H	H	H	CR ⁵	H	4.15	380	table 2

Example	X ¹	X ²	T	Z ¹	Z ²	Z ³	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	R ⁵	logP	Mass M+H	NMR
34	Cl	F	O	cyclopropyl	H	H	propan-2-yl	H	H	H	CR ⁵	H	3.81	382	table 2
35	Cl	F	O	cyclopropyl	H	H	I	H	H	H	CR ⁵	H	3.6	466	table 2
36	Cl	F	O	cyclopropyl	H	H	CF ₃	H	H	Cl	CR ⁵	H	4.01	442	table 2
37	Cl	F	O	cyclopropyl	H	H	trimethylsilyl	H	H	H	CR ⁵	H	4.49	412	table 2
38	F	F	S	cyclopropyl	H	H	trimethylsilyl	H	H	H	CR ⁵	H	4.94	412	table 2
39	F	F	S	cyclopropyl	H	H	H	H	H	H	CR ⁵	H	3.44	340	table 2
40	F	F	O	cyclopropyl	H	CH ₃	H	Cl	H	Cl	CR ⁵	H	4.04	406	table 2
40a	F	F	O	cyclopropyl	H	CH ₃	H	Cl	H	Cl	CR ⁵	H	Enantiomer (-)		
40b	F	F	O	cyclopropyl	H	CH ₃	H	Cl	H	Cl	CR ⁵	H	Enantiomer (+)		
41	F	F	O	cyclopropyl	H	H	cyclopropyl	H	H	Cl	CR ⁵	H	3.87	398	table 2
42	F	F	O	cyclopropyl	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	propan-2-yloxy	H	CR ⁵	H	4.11	422	
43	F	F	O	cyclopropyl	H	H	CF ₃	H	H	I	CR ⁵	H	4.01	518	

Example	X ¹	X ²	T	Z ¹	Z ²	Z ³	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	R ⁵	logP	Mass M+H	NMR
44	F	F	O	cyclopropyl	H	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ -		H	H	CR ⁵	H	4.89	420	
44a	F	F	O	cyclopropyl	H	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ -		H	H	CR ⁵	H	Enantiomer (-) α _D = -0.026		
44b	F	F	O	cyclopropyl	H	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ -		H	H	CR ⁵	H	Enantiomer (+) α _D = +0.020		
45	F	F	O	cyclopropyl	H	H	I	H	H	Br	CR ⁵	F	3.8	546	
46	F	F	O	cyclopropyl	H	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	CR ⁵	H	3.8	366	table 2
46a	F	F	O	cyclopropyl	H	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	CR ⁵	H	Enantiomer (-)		
46b	F	F	O	cyclopropyl	H	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	CR ⁵	H	Enantiomer (+)		
47	F	F	O	cyclopropyl	H	H	cyclopropyl	H	H	H	CR ⁵	H	3.44	364	
48	F	F	O	cyclopropyl	H	H	ethyl	H	H	H	CR ⁵	H	3.33	352	
49	F	F	O	cyclopropyl	H	H	trimethylsilyl	H	H	F	CR ⁵	F	4.36	432	
50	F	F	O	cyclopropyl	H	CH ₃	-CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -		H	H	CR ⁵	H	4.59	406	
51	F	F	O	cyclopropyl	H	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	H	CR ⁵	H	4.14	392	

Example	X ¹	X ²	T	Z ¹	Z ²	Z ³	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	R ⁵	logP	Mass M+H	NMR
52	F	F	O	cyclopropyl	H	H	CF ₃	H	H	Br	CR ⁵	CF ₃	3.85	470	table 2
53	F	F	O	cyclopropyl	H	H	ethyl	H	CH ₃	CH ₃	CR ⁵	H	4.04	380	
54	F	F	O	cyclopropyl	H	H	cyclopropyl	H	H	F	CR ⁵	F	3.51	400	
55	Cl	F	O	cyclopropyl	H	CH ₃	CF ₃	H	H	H	CR ⁵	H	3.64	422	
56	Cl	F	O	cyclopropyl	H	H	CF ₃	H	H	H	CR ⁵	H	3.58	408	
57	Cl	F	O	cyclopropyl	H	H	Cl	H	CF ₃	H	N		3.55	443	table 2
58	Cl	F	O	cyclopropyl	H	CH ₃	Cl	H	Cl	H	N		3.69	423	
59	Cl	F	O	cyclopropyl	H	H	Cl	H	Cl	H	CR ⁵	H	3.89	408	
60	Cl	F	O	cyclopropyl	H	CH ₃	H	H	phenoxy	H	CR ⁵	H	4.31	446	table 2
61	F	F	O	cyclopropyl	H	H	CF ₃	H	H	H	CR ⁵	H	3.39	392	
62	F	F	O	cyclopropyl	H	CH ₃	Cl	H	Cl	H	N		3.48	407	
63	F	F	O	cyclopropyl	H	H	Cl	H	Cl	H	CR ⁵	H	3.69	392	

Example	X ¹	X ²	T	Z ¹	Z ²	Z ³	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	R ⁵	logP	Mass M+H	NMR
64	F	F	O	cyclopropyl	H	H	H	phenyl	H	H	CR ⁵	H	3.78	400	
65	F	F	O	cyclopropyl	H	CH ₃	H	H	phenoxy	H	CR ⁵	H	4.14	430	
66	F	F	O	cyclopropyl	H	CH ₃	CF ₃	H	H	H	CR ⁵	H	3.42	406	
67	Cl	F	O	cyclopropyl	H	H	H	phenyl	H	H	CR ⁵	H	3.94	416	
68	F	F	O	cyclopropyl	H	H	CF ₃	H	H	F	CR ⁵	F	3.31	428	
69	F	F	O	cyclopropyl	H	ethyl	Cl	H	Cl	H	CR ⁵	H	4.2	420	table 2
70	F	F	O	cyclopropyl	H	CH ₃	Cl	H	Cl	H	CR ⁵	H	3.83	406	table 2
71	F	F	O	cyclopropyl	H	ethyl	H	Cl	H	Cl	CR ⁵	H	4.41		
72	F	F	O	cyclopropyl	H	CH ₃	-OCF ₂ O-		H	H	CR ⁵	H	3.58	418	
73	F	F	O	cyclopropyl	H	CH ₃	-CH ₂ C(CH ₃) ₂ -		H	t-Bu	CR ⁵	H	5.68	462	
74	F	F	O	cyclopropyl	H	-(CH ₂) ₃ -		CH ₃	H	CH ₃	CR ⁵	H	4.25	392	
75	F	F	O	cyclopropyl	H	H	Br	H	CH ₃	F	CR ⁵	H	3.73	434	

Example	X ¹	X ²	T	Z ¹	Z ²	Z ³	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	R ⁵	logP	Mass M+H	NMR
76	F	F	O	cyclopropyl	H	H	terbutyl	H	H	H	CR ⁵	H	4.06	380	
77	F	F	O	cyclopropyl	H	CH ₃	H	H	Phenyl- CF ₂ -	H	CR ⁵	H	4.23	464	
78	F	F	O	cyclopropyl	H	CH ₃	H	Phenyl- CF ₂ -	H	H	CR ⁵	H	4.15	464	
79	F	F	O	cyclopropyl	H	H	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CR ⁵	H	3.85	386	
80	F	F	O	cyclopropyl	H	CH ₃	isopropyl	H	H	H	CR ⁵	H	3.99	380	table 2
81	F	F	O	cyclopropyl	H	CH ₃	ethyl	H	H	H	CR ⁵	H	3.69	366	table 2
82	F	F	O	cyclopropyl	H	H	cyclopentyl	H	H	H	CR ⁵	H	4.2	392	table 2
83	F	F	O	cyclopropyl	H	H	Br	H	H	H	CR ⁵	Cl	3.42	436	
84	F	F	O	cyclopropyl	H	H	CF ₃	H	H	H	CR ⁵	F		410	table 2
85	F	F	O	cyclopropyl	H	-CH ₂ C(CH ₃) ₂ -		H	H	H	CR ⁵	H	3.87	378	
86	F	F	O	cyclopropyl	H	-CH ₂ CH ₂ O-		H	H	H	CR ⁵	H	2.84	366	
87	F	F	O	cyclopropyl	H	H	Br	-O-CH ₂ -O-		Br	CR ⁵	H	3.44	524	

Example	X ¹	X ²	T	Z ¹	Z ²	Z ³	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	R ⁵	logP	Mass M+H	NMR
88	F	F	O	cyclopropyl	H	H	ethyl	H	H	H	CR ⁵	ethyl	4.01	380	
89	F	F	O	cyclopropyl	H	H	Cl	H	CF ₃	H	CR ⁵	Cl	4.06	460	table 2
90	F	F	O	cyclopropyl	H	CH ₃	Cl	H	CF ₃	H	N		3.71	441	table 2
91	F	F	O	cyclopropyl	H	CH ₃	OCF ₃	H	H	H	CR ⁵	H	3.6	422	
92	F	F	O	cyclopropyl	H	H	Br	H	H	H	CR ⁵	Br	3.51	480	
93	F	F	O	cyclopropyl	H	butyl	H	H	CF ₃	H	CR ⁵	H	4.8	448	
94	F	F	O	cyclopropyl	H	butyl	H	H	H	H	CR ⁵	H	4.26	380	
95	F	F	O	cyclopropyl	H	CH ₃	H	H	H	H	CR ⁵	H	3.06	338	
96	F	F	O	cyclopropyl	H	CH ₃	Cl	H	H	CF ₃	CR ⁵	H	3.89	440	
97	F	F	O	cyclopropyl	H	-(CH ₂) ₃ -		H	H	H	CR ⁵	Br	3.78	442	
98	F	F	O	cyclopropyl	H	CH ₃	Br	H	H	H	CR ⁵	H	3.31	416	
99	F	F	O	cyclopropyl	H	-CH ₂ CH ₂ CMe ₂ -		H	H	H	CR ⁵	H	4.16	392	

Example	X ¹	X ²	T	Z ¹	Z ²	Z ³	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	R ⁵	logP	Mass M+H	NMR
100	F	F	O	cyclopropyl	H	-CHBuCH ₂ -		H	H	H	CR ⁵	H	4.85	406	
101	F	F	O	cyclopropyl	H	CH ₃	CF ₃	H	H	Cl	CR ⁵	H	3.92	440	
102	F	F	O	cyclopropyl	H	-CH ₂ CH ₂ -		CH ₃	H	H	CR ⁵	H	3.55	364	
103	F	F	O	cyclopropyl	H	CH ₃	H	I	H	H	CR ⁵	H	3.76	464	
104	F	F	O	cyclopropyl	H	H	Cl	CF ₃	H	H	CR ⁵	H	3.64	426	
105	F	F	O	cyclopropyl	H	H	OCF ₃	H	H	H	CR ⁵	H	3.46	408	
106	F	F	O	cyclopropyl	H	CH ₃	H	Br	H	Br	CR ⁵	H	4.26	494	
107	F	F	O	cyclopropyl	H	H	Cl	H	Cl	H	CR ⁵	Cl	3.99	426	
108	F	F	O	cyclopropyl	H	H	CH ₃	H	H	H	CR ⁵	CH ₃	3.31	352	
109	F	F	O	cyclopropyl	H	-CH ₂ CH ₂ -		H	H	H	CR ⁵	Cl	3.42	384	
110	F	F	O	cyclopropyl	H	H	4-fluoro- phenoxy	H	H	H	CR ⁵	H	3.85	434	
111	F	F	O	cyclopropyl	H	H	ethyl	H	H	F	CR ⁵	F			table 2

Example	X ¹	X ²	T	Z ¹	Z ²	Z ³	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	R ⁵	logP	Mass M+H	NMR
112	F	F	O	cyclopropyl	H	H	2-methyl-propyl	H	H	F	CR ⁵	F			table 2
113	F	F	O	cyclopropyl	H	H	cyclopropyl	H	H	H	CR ⁵	Cl			table 2
114	F	F	O	cyclopropyl	H	H	ethyl	H	H	F	CR ⁵	H			table 2
115	F	F	O	cyclopropyl	H	H	butyl	H	H	H	CR ⁵	Cl			table 2
116	F	F	O	cyclopropyl	H	H	trimethylsilyl	H	H	H	CR ⁵	Cl			table 2
117	F	F	O	cyclopropyl	H	H	CF ₃	H	H	F	CR ⁵	CF ₃			table 2
118	F	F	O	cyclopropyl	H	H	trimethylsilyl	H	H	F	CR ⁵	H			table 2
119	F	F	O	cyclopropyl	H	H	butyl	H	H	Cl	CR ⁵	H			table 2
120	F	F	O	cyclopropyl	H	H	2-methyl-propyl	H	H	Cl	CR ⁵	H			table 2
121	F	F	O	cyclopropyl	H	H	butyl	H	H	F	CR ⁵	H			table 2
122	F	F	O	cyclopropyl	H	H	2-methyl-propyl	H	H	F	CR ⁵	H			table 2
123	F	F	O	cyclopropyl	H	H	cyclopropyl	H	H	F	CR ⁵	H			table 2

Example	X ¹	X ²	T	Z ¹	Z ²	Z ³	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	R ⁵	logP	Mass M+H	NMR
124	F	F	O	cyclopropyl	H	H	ethyl	H	H	H	CR ⁵	Cl			table 2
125	F	F	O	cyclopropyl	H	H	ethyl	H	H	Cl	CR ⁵	H			table 2
126	F	F	O	cyclopropyl	H	H	butyl	H	H	F	CR ⁵	F			table 2
127	F	F	O	cyclopropyl	H	H	2-methyl-propyl	H	H	H	CR ⁵	F			table 2
128	F	F	O	cyclopropyl	H	H	butyl	H	H	H	CR ⁵	F			table 2
129	F	F	O	cyclopropyl	H	H	ethyl	H	H	H	CR ⁵	F			table 2
130	F	F	O	cyclopropyl	H	H	cyclopropyl	H	H	H	CR ⁵	F			table 2
131	F	F	S	cyclopropyl	H	H	propan-2-yl	H	H	H	CR ⁵	H	4.36	382	table 2
132	F	F	S	cyclopropyl	H	H	Cl	H	H	H	CR ⁵	CF ₃	4.23	442	
133	F	F	S	cyclopropyl	H	H	ethyl	H	H	H	CR ⁵	H	4.06		
134	F	F	O	cyclopropyl	H	H	propan-2-yl	H	H	H	CR ⁵	F			
135	F	F	O	cyclopropyl	H	H	propan-2-yl	H	H	F	CR ⁵	H			table 2

Example	X ¹	X ²	T	Z ¹	Z ²	Z ³	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	R ⁵	logP	Mass M+H	NMR
136	F	F	O	cyclopropyl	H	H	propan-2-yl	H	H	F	CR ⁵	F			table 2
137	F	F	O	cyclopropyl	H	H	cyclopentyl	H	H	H	CR ⁵	F			table 2
138	F	F	O	cyclopropyl	H	H	cyclopentyl	H	H	F	CR ⁵	H			table 2
139	F	F	O	cyclopropyl	H	H	cyclopentyl	H	H	F	CR ⁵	F			table 2
140	F	F	O	cyclopropyl	H	H	cyclopentyl	H	H	Cl	CR ⁵	H			table 2
141	F	F	O	cyclopropyl	H	H	cyclopentyl	H	H	H	CR ⁵	Cl			table 2
142	F	F	O	2-methyl- cyclopropyl	H	H	ethyl	H	H	H	CR ⁵	H			table 2
143	F	F	O	2-methyl- cyclopropyl	H	H	trimethylsilyl	H	H	H	CR ⁵	H			table 2
144	F	F	O	2-methyl- cyclopropyl	H	H	CF ₃	H	H	H	CR ⁵	Cl			table 2
145	Cl	F	O	cyclopropyl	H	H	ethyl	H	H	Cl	CR ⁵	H			
146	Cl	F	O	cyclopropyl	H	H	propan-2-yl	H	H	F	CR ⁵	H	3.92	400	
147	Cl	F	O	cyclopropyl	H	H	CF ₃	H	H	F	CR ⁵	H			

Example	X ¹	X ²	T	Z ¹	Z ²	Z ³	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	R ⁵	logP	Mass M+H	NMR
148	Cl	F	O	cyclopropyl	H	H	butyl	H	H	Cl	CR ⁵	H			
149	Cl	F	O	cyclopropyl	H	H	2-Methyl-propyl	H	H	Cl	CR ⁵	H			
150	Cl	F	O	cyclopropyl	H	H	2-Methyl-propyl	H	H	H	CR ⁵	Cl	4.74	430	
151	Cl	F	O	cyclopropyl	H	H	trimethylsilyl	H	H	H	CR ⁵	Cl	4.82	446	
152	Cl	F	O	cyclopropyl	H	H	cyclopentyl	H	H	Cl	CR ⁵	H	4.92	442	
153	Cl	F	O	cyclopropyl	H	H	cyclopropyl	H	H	F	CR ⁵	H			
154	F	F	O	cyclopropyl	H	H	1,3-dimethyl-butyl	H	H	H	CR ⁵	H	4.82	408	
155	F	F	O	cyclopropyl	H	H	2-cyclopropyl-cyclopropyl	H	H	H	CR ⁵	H	4.25	404	
156	F	F	O	cyclopropyl	H	H	butan-2-yl	H	H	H	CR ⁵	H	4.06	380	
157	F	F	O	2-methyl-cyclopropyl	H	H	propan-2-yl	H	H	H	CR ⁵	H			table 2

table 2

Example	NMR
1	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d ₆) δ ppm : 8.76, 22.87, 30.58, 34.78, 36.95, 47.27, 107.72, 110.08, 112.44, 127.40, 127.53, 127.59, 127.65, 127.70, 128.24
2	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d ₆) δ ppm : 9.05, 28.31, 34.71, 44.60, 107.24, 109.61, 111.97, 125.25, 125.31, 125.37, 128.95, 133.99
3	^1H NMR (400 MHz, DMSO-d ₆) δ ppm : 0.36 (s, 9H), 0.53 (bs, 2H) 0.64 (d, 2H), 2.86 (bs, 1H), 3.82 (bs, 3H), 4.77 (bs, 2H), 7.00 (t, J=54.06 Hz, 1H), 7.11-7.49 (m, 4H) ^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d ₆) δ ppm : 0.00, 8.62, 30.24, 34.54, 50.84, 109.78, 124.83, 126.08, 129.44, 134.48
4	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d ₆) δ ppm : 9.07, 34.76, 51.10, 107.61, 109.98, 112.34, 129.02, 129.16, 133.99
5	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d ₆) δ ppm : 9.08, 28.78, 34.72, 41.48, 107.28, 109.65, 112.01, 122.52, 122.57, 122.62, 130.05
6	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d ₆) δ ppm : 9.15, 23.73, 28.59, 29.60, 34.72, 47.82, 107.48, 109.85, 112.21, 125.54, 125.71, 127.96, 129.07
9	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d ₆) δ ppm : 9.04, 34.74, 109.92, 112.28, 128.45, 128.66, 129.10, 139.67
11	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d ₆) δ ppm : -0.00, 8.51, 34.04, 115.94, 116.17, 128.02, 128.10, 129.86, 129.90
14	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d ₆) δ ppm : 4.17, 4.43, 7.57, 8.73, 34.72, 51.00, 124.80, 126.09, 128.64, 129.46, 135.84
24	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d ₆) δ ppm : 0.00, 8.78, 30.25, 34.70, 50.63, 109.97, 125.22, 126.35, 135.99

Example	NMR
27	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 9.21, 13.99, 22.58, 28.48, 31.17, 31.67, 33.18, 34.69, 107.33, 109.69, 112.05, 127.58, 128.11, 128.79
29	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 8.62, 9.17, 23.62, 28.33, 29.78, 30.32, 34.75, 45.79, 107.52, 109.89, 112.25, 127.10, 127.94, 128.50
30	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 8.82, 34.73, 107.64, 110.00, 112.37, 128.33, 128.68, 131.87, 138.63
32	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 9.15, 22.36, 28.47, 30.33, 34.70, 42.34, 44.62, 107.34, 109.71, 112.07, 127.73, 128.48, 129.14
33	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 8.96, 22.53, 29.70, 34.70, 41.79, 107.55, 109.92, 112.28, 126.12, 127.03, 127.89, 130.50
34	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 23.72, 28.59, 36.91, 110.27, 125.33, 125.73, 127.81, 128.74
35	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 6.25, 8.79, 30.78, 36.94, 37.17, 55.89, 108.01, 110.37, 112.72, 128.33, 128.49, 129.04, 139.55
36	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 5.91, 8.46, 30.89, 36.95, 46.94, 108.16, 110.51, 112.87, 127.31, 127.47, 127.52, 128.26
37	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : -0.00, 5.57, 8.21, 30.63, 36.68, 50.76, 110.17, 125.13, 125.97, 129.31, 134.32
38	^1H NMR (250 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 0.37 (s, 9H), 0.54 - 0.74 (m, 4H), 3.11 (bs, 1H), 3.83 (s, 3H), 5.41 (bs, 2H), 7.14 (t, J=54.40 Hz, 1H), 7.04 - 7.51 (m, 4H)
39	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 0.01, 10.10, 34.69, 34.99, 35.04, 58.78, 107.56, 109.93, 112.30, 127.24, 127.68, 127.76, 127.99, 128.71, 128.91

Example	NMR
40	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 7.30, 9.01, 17.02, 27.64, 27.70, 34.70, 34.81, 53.95, 110.16, 112.53, 125.52, 127.40
41	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 7.27, 7.34, 9.09, 12.40, 34.76, 127.45, 127.51, 127.83
42	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 6.38, 9.65, 21.96, 22.05, 22.15, 22.51, 23.39, 28.15, 29.97, 30.17, 34.67, 38.91, 69.69, 69.97, 107.86, 110.22, 112.58, 113.96, 114.07, 114.19, 115.86, 127.64, 129.67
44	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 7.81, 8.71, 18.51, 22.67, 26.36, 27.40, 27.46, 29.20, 34.68, 35.79, 44.18, 52.33, 109.87, 125.14, 125.21, 129.49
46	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 7.11, 8.73, 17.30, 21.41, 27.39, 30.31, 34.65, 54.44, 107.77, 110.13, 112.49, 124.70, 128.69
51	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 7.88, 8.72, 18.57, 22.83, 23.20, 25.36, 27.48, 27.54, 30.21, 34.67, 52.31, 107.50, 109.86, 112.22, 124.99, 125.22, 129.04
52	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 8.75, 30.53, 34.77, 47.19, 107.72, 110.08, 112.45, 127.62, 127.67, 127.73, 127.79, 130.44, 131.21
57	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 8.60, 9.03, 31.42, 36.96, 37.06, 45.71, 50.78, 107.59, 109.94, 112.30, 134.02, 143.88
60	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 6.94, 8.03, 8.45, 17.15, 27.56, 36.86, 108.19, 110.55, 112.90, 118.54, 118.91, 123.31, 128.48, 129.76
69	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 8.17, 9.07, 11.13, 25.05, 28.79, 28.86, 34.62, 34.83, 60.09, 107.53, 108.88, 109.88, 112.24, 126.89, 129.62, 130.55
70	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 8.16, 8.75, 18.18, 28.48, 28.55, 34.64, 53.99, 107.45, 109.82, 112.18, 126.88, 129.44, 130.23

Example	NMR
72	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d ₆) δ ppm : 4.80, 7.92, 8.91, 17.35, 28.63, 28.70, 34.66, 52.64, 52.80, 107.55, 108.56, 109.90, 112.26, 122.21, 122.73, 123.45, 124.01
73	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d ₆) δ ppm : 7.92, 8.40, 17.76, 27.38, 27.45, 27.77, 28.45, 28.82, 31.62, 31.65, 31.71, 34.65, 34.82, 41.42, 41.56, 53.62, 107.49, 108.88, 109.86, 112.22
74	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d ₆) δ ppm : 6.42, 9.75, 19.69, 20.89, 21.01, 22.38, 22.73, 26.52, 27.52, 28.24, 34.67, 56.32, 107.94, 110.30, 112.66, 124.34, 129.04
80	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d ₆) δ ppm : 1.03, 8.06, 8.53, 8.84, 18.56, 22.97, 25.17, 27.46, 27.53, 27.89, 34.65, 34.77, 45.72, 51.59, 107.50, 109.87, 112.23, 125.33, 125.58, 127.93, 128.19
81	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d ₆) δ ppm : 8.03, 8.82, 14.76, 18.50, 24.30, 27.42, 27.49, 29.71, 34.64, 52.06, 107.53, 109.88, 112.24, 125.49, 127.84, 127.95, 128.19
82	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d ₆) δ ppm : 6.79, 9.11, 25.72, 25.85, 34.45, 34.56, 34.73, 40.63, 58.46, 109.87, 112.24, 125.63, 126.14, 127.80, 128.64
84	^1H NMR (300 MHz, CHCl ₃ -d) δ ppm : 0.60-0.64 (m, 4H), 2.51 (bs, 1H), 3.79 (s, 3H), 4.97 (s, 2H), 6.91 (t, J=54.4 Hz, 1H), 7.27-7.33 (m, 1H), 7.39-7.46 (m, 1H), 7.52 (d, 1H). ^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d ₆) δ ppm : 8.99, 34.69, 109.64, 119.55, 119.79, 122.28, 129.53, 129.62
87	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d ₆) δ ppm : 9.14, 31.44, 34.75, 36.50, 102.00, 109.92, 125.63
89	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d ₆) δ ppm : 9.24, 34.74, 109.66, 125.55, 125.59
90	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d ₆) δ ppm : 8.63, 9.24, 9.44, 16.76, 27.55, 27.62, 34.69, 45.80, 55.51, 109.68, 134.31, 143.61, 143.65
111	^1H NMR (300 MHz, CHCl ₃ -d): d 0.64 (d, 4H), 1.21 (t, 3H), 2.50 (bs, 1H), 2.64 (q, 2H), 3.79 (s, 3H), 4.81 (s, 2H), 6.87 (t, J=54.4 Hz, 1H), 6.96-7.09 (m, 2H).

Example	NMR
112	¹ H NMR (300 MHz, CHCl ₃ -d): d 0.64 (d, 4H), 0.90 (d, 6H), 1.79-1.83 (m, 1H), 2.55 (m, 3H), 3.79 (s, 3H), 4.79 (s, 2H), 6.87 (t, J=54.4 Hz, 1H), 6.89-7.06 (m, 2H).
113	¹ H NMR (300 MHz, CHCl ₃ -d): d 0.56-0.58 (m, 2H), 0.66-0.70 (m, 4H), 0.92-0.99 (m, 2H), 1.98-2.01 (m, 1H), 2.39 (bs, 1H), 3.79 (s, 3H), 5.12 (s, 2H), 6.93 (t, J=54.4 Hz, 1H), 6.87-7.23 (m, 3H).
114	¹ H NMR (300 MHz, CHCl ₃ -d): d 0.65-0.66 (m, 4H), 1.21 (t, 3H), 2.62 (q, 2H), 2.64 (bs, 1H), 3.81 (s, 3H), 4.71 (s, 2H), 6.86 (t, J=54.6 Hz, 1H), 6.89-6.95 (m, 2H), 7.13-7.18 (m, 1H).
115	¹ H NMR (300 MHz, CHCl ₃ -d): d 0.53-0.60 (m, 4H), 0.90 (t, 3H), 1.31-1.38 (m, 2H), 1.48-1.57 (m, 2H), 2.37 (bs, 1H), 2.69-2.74 (m, 2H), 3.79 (s, 3H), 4.90 (s, 2H), 6.93 (t, J=54.6 Hz, 1H), 7.12-7.21 (m, 3H).
116	¹ H NMR (300 MHz, CHCl ₃ -d): d 0.35 (s, 9H), 0.46 (m, 4H), 2.58 (bs, 1H), 3.80 (s, 3H), 4.92 (s, 2H), 6.92 (t, J=54.7 Hz, 1H), 7.10-7.43 (m, 3H).
117	¹ H NMR (300 MHz, CHCl ₃ -d): d 0.62-0.70 (m, 4H), 2.89 (bs, 1H), 3.83 (s, 3H), 4.92 (s, 2H), 6.84 (t, J=54.6 Hz, 1H), 7.02-7.25 (m, 2H), 7.64-7.69 (m, 1H).
118	¹ H NMR (300 MHz, CHCl ₃ -d): d 0.36 (s, 9H), 0.56-0.65 (m, 4H), 2.90 (bs, 1H), 3.83 (s, 3H), 4.86 (s, 2H), 6.68-7.04 (m, 3H), 7.44-7.49 (m, 1H). ¹³ C NMR (400 MHz, DMSO-d ₆) δ ppm : -0.00, 8.64, 34.60, 50.68, 109.84, 112.13, 112.34, 112.89, 113.09, 136.43, 136.50
119	¹ H NMR (300 MHz, CHCl ₃ -d): d 0.65-0.68 (m, 4H), 0.92 (t, 3H), 1.33-1.40 (m, 2H), 1.49-1.54 (m, 2H), 2.60 (t, 2H), 2.65 (bs, 1H), 3.81 (s, 3H), 4.71 (s, 2H), 6.85 (t, J=54.6 Hz, 1H), 7.04-7.20 (m, 3H).
120	¹ H NMR (300 MHz, CHCl ₃ -d): d 0.64-0.65 (m, 4H), 0.92 (d, 6H), 1.80-1.84 (m, 1H), 2.50 (d, 2H), 2.74 (bs, 1H), 3.81 (s, 3H), 4.71 (s, 2H), 6.85 (t, J=54.6 Hz, 1H), 7.05-7.18 (m, 3H).
121	¹ H NMR (300 MHz, CHCl ₃ -d): d 0.64-0.66 (m, 4H), 0.92 (t, 3H), 1.33-1.41 (m, 2H), 1.49-1.54 (m, 2H), 2.60 (t, 2H), 2.74 (bs, 1H), 3.81 (s, 3H), 4.71 (s, 2H), 6.86 (t, J=54.6 Hz, 1H), 6.87-6.92 (m, 2H), 7.04-7.12 (m, 1H).
122	¹ H NMR (300 MHz, CHCl ₃ -d): d 0.63-0.67 (m, 4H), 0.93 (d, 6H), 1.79-1.83 (m, 1H), 2.50 (d, 2H), 2.76 (bs, 1H), 3.81 (s, 3H), 4.71 (s, 2H), 6.67-7.07 (m, 4H).

Example	NMR
123	¹ H NMR (300 MHz, CHCl ₃ -d): d 0.60-0.66 (m, 6H), 0.89-0.95 (m, 2H), 1.82-1.84 (m, 1H), 2.73 (bs, 1H), 3.81 (s, 3H), 4.89 (s, 2H), 6.68-6.99 (m, 4H).
124	¹ H NMR (300 MHz, CHCl ₃ -d): d 0.52-0.62 (m, 4H), 1.21 (t, 3H), 2.37 (bs, 1H), 2.75 (q, 2H), 3.79 (s, 3H), 4.93 (s, 2H), 6.93 (t, J=54.4 Hz, 1H), 7.11-7.20 (m, 3H).
125	¹ H NMR (300 MHz, CHCl ₃ -d): d 0.65-0.69 (m, 4H), 1.21 (t, 3H), 2.62-2.64 (m, 3H), 3.81 (s, 3H), 4.70 (s, 2H), 6.85 (t, J=54.6 Hz, 1H), 7.04-7.22 (m, 3H).
126	¹ H NMR (300 MHz, CHCl ₃ -d): d 0.65 (d, 4H), 0.88 (t, 3H), 1.29-1.37 (m, 2H), 1.46-1.54 (m, 2H), 2.51 (bs, 1H), 2.63 (t, 2H), 3.79 (s, 3H), 4.80 (s, 2H), 6.88 (t, J=54.6 Hz, 1H), 6.90-7.03 (m, 2H).
127	¹ H NMR (300 MHz, DMSO-d ₆): d 0.54-0.57 (m, 4H), 0.82 (d, 6H), 1.73-1.78 (m, 1H), 2.33 (bs, 1H), 2.54 (d, 2H), 3.75 (s, 3H), 4.68 (s, 2H), 6.76-7.12 (m, 3H), 7.23-7.30 (m, 1H).
128	¹ H NMR (300 MHz, CHCl ₃ -d): d 0.55-0.62 (m, 4H), 0.89 (t, 3H), 1.25-1.42 (m, 2H), 1.49-1.54 (m, 2H), 2.46 (bs, 1H), 2.67 (t, 2H), 3.78 (s, 3H), 4.79 (s, 2H), 6.89 (t, J=54.5 Hz, 1H), 6.88-7.07 (m, 2H), 7.17-7.22 (m, 1H).
129	¹ H NMR (300 MHz, CHCl ₃ -d): d 0.60-0.64 (m, 4H), 1.20 (t, 3H), 2.50 (bs, 1H), 2.68 (q, 2H), 3.78 (s, 3H), 4.80 (s, 2H), 6.71-7.07 (m, 3H), 7.22-7.23 (m, 1H).
130	¹ H NMR (300 MHz, CHCl ₃ -d): d 0.59-0.61 (m, 2H), 0.65-0.70 (m, 4H), 0.91-0.97 (m, 2H), 1.96 (bs, 1H), 2.44 (bs, 1H), 3.79 (s, 3H), 4.96 (s, 2H), 6.89 (t, J=54.6 Hz, 1H), 6.72-7.23 (m, 3H).
131	¹³ C NMR (400 MHz, DMSO-d ₆) δ ppm : 10.41, 23.67, 28.95, 34.71, 34.99, 35.04, 56.09, 109.77, 112.14, 125.52, 125.79, 126.07, 128.12, 128.29, 128.46
135	¹ H NMR (300 MHz, CHCl ₃ -d): d 0.65-0.69 (m, 4H), 1.22 (d, 6H), 2.69 (bs, 1H), 3.10-3.14 (m, 1H), 3.81 (s, 3H), 4.75 (s, 2H), 6.86 (t, J=54.6 Hz, 1H), 6.88-6.93 (m, 2H), 7.23-7.28 (m, 1H).
136	¹ H NMR (300 MHz, CHCl ₃ -d): d 0.66 (d, 4H), 1.19 (d, 6H), 2.47 (bs, 1H), 3.12-3.19 (m, 1H), 3.78 (s, 3H), 4.83 (s, 2H), 6.89 (t, J=54.6 Hz, 1H), 7.03-7.13 (m, 2H).

Example	NMR
137	¹ H NMR (300 MHz, CHCl ₃ -d): d 0.59-0.62 (m, 4H), 1.56-1.63 (m, 2H), 1.65-1.75 (m, 2H), 1.76-1.82 (m, 2H), 1.95-2.02 (m, 2H), 2.41-2.44 (m, 1H), 3.22-3.27 (m, 1H), 3.79 (s, 3H), 4.84 (s, 2H), 6.89 (t, J=52.5 Hz, 1H), 6.86-7.26 (m, 3H).
138	¹ H NMR (300 MHz, CHCl ₃ -d): d 0.64-0.68 (m, 4H), 1.56-1.62 (m, 2H), 1.62-1.70 (m, 2H), 1.76-1.83 (m, 2H), 1.96-2.05 (m, 2H), 2.71 (bs, 1H), 3.13-3.19 (m, 1H), 3.81 (s, 3H), 4.76 (s, 2H), 6.86 (t, J=54.6 Hz, 1H), 6.87-6.97 (m, 2H), 7.23-7.28 (m, 1H).
139	¹ H NMR (300 MHz, CHCl ₃ -d): d 0.62-0.64 (d, 4H), 1.56-1.61 (m, 2H), 1.62-1.68 (m, 2H), 1.70-1.83 (m, 2H), 1.94-2.04 (m, 2H), 2.47 (bs, 1H), 3.17-3.23 (m, 1H), 3.79 (s, 3H), 4.84 (s, 2H), 6.88 (t, J=54.6 Hz, 1H), 7.04-7.11 (m, 2H).
140	¹ H NMR (300 MHz, CHCl ₃ -d): d 0.65-0.69 (m, 4H), 1.56-1.62 (m, 2H), 1.66-1.73 (m, 2H), 1.78-1.83 (m, 2H), 1.96-2.03 (m, 2H), 2.70 (bs, 1H), 3.14-3.19 (m, 1H), 3.81 (s, 3H), 4.75 (s, 2H), 6.86 (t, J=54.6 Hz, 1H), 7.18-7.23 (m, 3H).
141	¹ H NMR (300 MHz, CHCl ₃ -d): d 0.56-0.58 (m, 4H), 1.56-1.63 (m, 2H), 1.65-1.72 (m, 2H), 1.78-1.81 (m, 2H), 2.00-2.02 (m, 2H), 2.39 (bs, 1H), 3.28-3.33 (m, 1H), 3.79 (s, 3H), 4.98 (s, 2H), 6.93 (t, J=54.4 Hz, 1H), 7.12-7.26 (m, 3H).
142	¹ H NMR (300 MHz, DMSO-d ₆): δ 0.43 (q, 1H), 0.68 (d, 3H), 0.60-0.80 (m, 1H), 0.90-1.00 (m, 1H), 1.16 (t, 3H), 2.15-2.35 (m, 1H), 2.62 (q, 2H), 3.80 (s, 3H), 4.51 (d, 1H), 4.77 (d, 1H), 6.98 (t, J=53.8 Hz, 1H), 7.10-7.30 (m, 4H).
143	¹ H NMR (300 MHz, DMSO-d ₆): δ 0.35 (s, 9H), 0.35-0.45 (m, 1H), 0.60-0.70 (m, 4H), 0.80-0.95 (m, 1H), 3.83 (s, 3H), 4.61 (d, 1H), 4.87 (d, 1H), 6.99 (t, J=53.7 Hz, 1H), 7.10 (d, 1H) 7.25 (t, 1H) 7.38 (t, 1H) 7.49 (d, 1H).
144	¹ H NMR (300 MHz, DMSO-d ₆): δ 0.31-0.33 (m, 1H), 0.53 (d, 3H), 0.66-0.67 (m, 1H), 0.80 (m, 1H), 2.01 (bs, 1H), 3.77 (s, 3H), 4.83-4.98 (m, 2H), 6.95 (t, J=53.8 Hz, 1H), 7.59 (t, 1H) 7.79-7.82 (m, 2H).
157	¹ H NMR (300 MHz, DMSO-d ₆): d 0.41-0.43 (m, 1H), 0.65-0.67 (m, 3H), 0.74-0.78 (m, 1H), 0.80-0.86 (m, 1H), 1.14 (m, 6H), 2.14-2.16 (m, 1H), 3.10 (bs, 1H), 3.78 (s, 3H), 4.48-4.81 (m, 2H), 6.96 (t, J=53.8 Hz, 1H), 7.13-7.20 (m, 4H).

The following examples illustrate in a non limiting manner the preparation and efficacy of the compounds of formula (I) according to the invention.

5

Synthesis of 5-chloro-3-(difluoromethyl)-1-methyl-1H-pyrazole-4-carboxylic acid (example IIb-1)

In a 500 ml flask, 6.0 g (31 mmol) of 5-chloro-3-(difluoromethyl)-1-methyl-1H-pyrazole-4-carbaldehyde were added to 30 ml of toluene. A solution of 2.4 g (62 mmol) of sodium hydroxide in 6ml of water was added to the reaction mixture, followed by 103 ml of a 30% solution of hydrogen peroxide in water, whilst keeping the temperature below 37°C. After the
 5 end of the addition, the reaction mixture was stirred at 50°C for 7 hours. Once the reaction mixture was back to room temperature, the two phases were separated and the organic phase was extracted with 100 ml of water. The combined aqueous phases were acidified to pH 2 with aqueous hydrochloric acid. The resulting white precipitate was filtered, washed with 2*20 ml of water, and dried to yield 3.2 g of 5-chloro-3-(difluoromethyl)-1-methyl-1H-pyrazole-4-carboxylic
 10 acid as a white solid.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ ppm : 3.78 (s, 3H); 7.12 (t, 1H, *J*_{HF} = 53.60 Hz) 13.19 (s, 1H);
 IR (KBr) : 1688 cm⁻¹ (C=O); 2200-3200 cm⁻¹ broad (hydrogen bond);

15 Synthesis of 5-chloro-3-(difluoromethyl)-1-methyl-1H-pyrazole-4-carbonyl chloride (example IIc-1)

3.2 g of 5-chloro-3-(difluoromethyl)-1-methyl-1H-pyrazole-4-carboxylic acid and 44.3 ml of thionyl chloride were refluxed for 5 hours. After cooling down, the reaction mixture was evaporated under vacuum to yield 3.5 g of 5-chloro-3-(difluoromethyl)-1-methyl-1H-pyrazole-4-
 20 carbonyl chloride as a yellow oil.

¹H NMR (400 MHz, CHCl₃-*d*₆) δ ppm : 3.97 (s, 3H); 7.00 (t, *J* = 52.01 Hz, 1 H);
 IR (TQ) : 1759 and 1725 cm⁻¹ (C=O);

25 Synthesis of 3-(difluoromethyl)-5-fluoro-1-methyl-1H-pyrazole-4-carbonyl fluoride (example IIId-1)

To a dried solution of 4.0 g (70 mmol) of potassium fluoride in 21 ml of tetrahydrothiophene-1,1-dioxide was added a solution of 5.0 g (22 mmol) of 5-chloro-3-(difluoromethyl)-1-methyl-1H-pyrazole-4-carbonyl chloride in 15 ml of toluene at 100°C. The resulting reaction mixture was
 30 stirred at 190-200°C for 22 hours. Distillation under vacuum yielded 8 g of a solution (25% molar) of 3-(difluoromethyl)-5-fluoro-1-methyl-1H-pyrazole-4-carbonyl fluoride in tetrahydrothiophene-1,1-dioxide.

¹H NMR (250 MHz, CHCl₃-*d*₆) δ ppm : 3.87 (s, 3H); 6.79 (t, *J* = 53.75 Hz, 1 H);
 35 ¹⁹F NMR (250 MHz, CHCl₃-*d*₆) δ ppm : 45.37 (s, COF); -117.5 (d, *J* = 28.2 Hz); -131.6 (m);

Synthesis of 5-fluoro-3-(difluoromethyl)-1-methyl-1H-pyrazole-4-carboxylic acid (example IIe-1)

To 400 ml of a 1N sodium hydroxyde aqueous solution, was added dropwise 67.5 g of a solution (10% molar) of 3-(difluoromethyl)-5-fluoro-1-methyl-1H-pyrazole-4-carbonyl fluoride in tetrahydrothiophene 1,1-dioxide. The temperature was kept below 20°C during the addition. After 2 hours of stirring at room temperature, the reaction mixture was carefully acidified to pH 2 with concentrated aqueous hydrochloric acid. The resulting white precipitate was filtered, washed with water, and dried to yield 6 g of 5-fluoro-3-(difluoromethyl)-1-methyl-1H-pyrazole-4-carboxylic acid as a white solid.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ ppm: 3.90 (s, 3H); 7.22 (t, 1H, *J*_{HF} = 53.55Hz); 13.33 (s, 1H);

Synthesis of 5-fluoro-3-(difluoromethyl)-1-methyl-1H-pyrazole-4-carbonyl chloride (example IIf-1)

9.1 g of 5-fluoro-3-(difluoromethyl)-1-methyl-1H-pyrazole-4-carboxylic acid and 75.5 ml of thionyl chloride were refluxed for 1.5 hours. After cooling down, the reaction mixture was evaporated under vacuum to yield 10 g of 5-fluoro-3-(difluoromethyl)-1-methyl-1H-pyrazole-4-carbonyl chloride as a yellow oil.

GC-MS ; observed M/z :Molecular ion : (M⁺) = 212 ; fragments : (M⁺-Cl) = 177 and (M⁺-F) = 193;

Synthesis of 5-fluoro-3-(difluoromethyl)-1-methyl-1H-pyrazole-4-carboxylic acid (IIe-1)

Step a : synthesis of 5-fluoro-3-(difluoromethyl)-1-methyl-1H-pyrazole-4-carbaldehyde (example IIg-1)

To 96.3 g (1660 mmol) of spray-dried potassium fluoride, was added a solution of 129.2 g (664mmol) of 5-chloro-3-(difluoromethyl)-1-methyl-1H-pyrazole-4-carbaldehyde in 1000 ml of dimethylformamide. The resulting reaction mixture was stirred at 150°C for 3 hours. The reaction mixture was cooled to room temperature and to it was added 4L of water. The aqueous phase was extracted with ethyl acetate. The combined organic phase were washed with brine, dried over sodium sulphate and evaporated under vacuum to give the expected product.

¹H NMR (CD₃CN) δ ppm: 9.8 (1H, s), 6.88 (1H, t), 3.7 (3H, s);

¹⁹F NMR (CD₃CN) δ ppm: -114,75 (2F, t), -124,06 (1F, s);

Step b: synthesis of 5-fluoro-3-(difluoromethyl)-1-methyl-1H-pyrazole-4-carboxylic acid

A suspension of 79.7 g (350 mmol) of periodic acid in 640 ml absolute acetonitrile was stirred for 30 min. To this was added 56.6g (318 mmol) of 5-fluoro-3-(difluoromethyl)-1-methyl-1H-pyrazole-4-carbaldehyde at 0°C and a solution of 1.4 g (6 mmol) of pyridinium chlorochromate in 130 ml dry acetonitrile. The reaction mixture was stirred for 2.5 hours at room temperature. 1600 ml of ethyl acetate was added to the reaction mixture and the separated organic phase was washed consecutively with brine/ water(1:1), saturated sodium metabisulfite and brine. Then the organic phase was dried with sodium sulphate, and evaporated under vacuum to give the expected product as a pale yellow solid.

Synthesis of N-cyclopropyl-3-(difluoromethyl)-5-fluoro-1-methyl-N-[2-(trimethylsilyl)benzyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide (example 3)

To 175 mg (0.80 mmol) of N-[2-(trimethylsilyl)benzyl]cyclopropanamine in 5 ml of dry tetrahydrofuran was added 0.234 ml (1.68 mmol) of triethylamine, followed by a solution of 187 mg (0.88 mmol) of 5-fluoro-3-(difluoromethyl)-1-methyl-1H-pyrazole-4-carbonyl chloride in 3 ml of tetrahydrofuran. The reaction mixture was stirred under reflux for 3 hours. After cooling down, the reaction mixture was filtered, and the filtrate was evaporated under vacuum. The residue was dissolved in ethyl acetate / water. The aqueous phase was further extracted with ethyl acetate. The combined organic phase were dried and evaporated under vacuum to give 209 mg of the expected product.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ ppm : 0.36 (s, 9H), 0.53 (bs, 2H) 0.64 (d, 2H), 2.86 (bs, 1H), 3.82 (bs, 3H), 4.77 (bs, 2H), 7.00 (t, J=54.06 Hz, 1H), 7.11-7.49 (m, 4H);

Synthesis of N-cyclopropyl-3-(difluoromethyl)-5-fluoro-1-methyl-N-[2-(trimethylsilyl)benzyl]-1H-pyrazole-4-carbothioamide (example 38)

A solution of 140 mg (0.31 mmol) of phosphorus pentasulfide and 500 mg (1.26 mmol) of N-cyclopropyl-3-(difluoromethyl)-5-fluoro-1-methyl-N-[2-(trimethylsilyl)benzyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide in 20 ml of dioxane was heated at 100°C for 2.5 hours. 2 ml of water were then added and the reaction mixture was heated at 100°C for another 1 hour.

After cooling down, the reaction mixture was extracted with ethyl acetate. The combined organic phase were washed with an aqueous solution of sodium carbonate, dried and evaporated under vacuum. The resulting residue was purified on silica to yield 220 mg of the expected product.

¹H NMR (250 MHz, DMSO-d₆) δ ppm :0.37 (s, 9H), 0.54 - 0.74 (m, 4H), 3.11 (bs, 1H), 3.83 (s, 3H), 5.41 (bs, 2H), 7.14 (t, J=54.40 Hz, 1H), 7.04 - 7.51 (m, 4H);

Example A : *in vivo* preventive test on *Venturia inaequalis* (apple scab)

5 Solvent: 24.5 parts by weight of acetone
24.5 parts by weight of dimethylacetamide
Emulsifier: 1 part by weight of alkylaryl polyglycol ether

To produce a suitable preparation of active compound, 1 part by weight of active compound is mixed with the stated amounts of solvent and emulsifier, and the concentrate is diluted with
10 water to the desired concentration.

To test for preventive activity, young plants are sprayed with the preparation of active compound at the stated rate of application. After the spray coating has dried on, the plants are inoculated with an aqueous conidia suspension of the causal agent of apple scab (*Venturia inaequalis*) and then remain for 1 day in an incubation cabinet at approximately 20°C and a
15 relative atmospheric humidity of 100 %.

The plants are then placed in a greenhouse at approximately 21°C and a relative atmospheric humidity of approximately 90 %.

The test is evaluated 10 days after the inoculation. 0% means an efficacy which corresponds to that of the untreated control, while an efficacy of 100% means that no disease is observed.

20 Under these conditions, good (at least 70% of disease control) to total protection (100% of disease control) is observed at a dose of 10 ppm of active ingredient with the following compounds : 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 26, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 44a, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 58,
25 61, 62, 63, 64, 65, 66, 68, 69, 70, 71, 72, 74, 75, 76, 77, 78, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 88, 92, 95, 96, 98, 99, 101, 105, 107, 108, 109, 110, 131, 132, 133, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144 and 157 according to the invention whereas weak protection (less than 30% of disease control) to no protection at all is observed at a dose of 10 ppm of active ingredient with
30 the compounds of examples 45 disclosed in international patent WO-2006/120224, and 397 disclosed in international patent WO-2007/087906.

Example B: *in vivo* preventive test on *Botrytis cinerea* (beans)

Solvent: 24.5 parts by weight of acetone
35 24.5 parts by weight of dimethylacetamide

Emulsifier: 1 part by weight of alkylaryl polyglycol ether

To produce a suitable preparation of active compound, 1 part by weight of active compound is mixed with the stated amounts of solvent and emulsifier, and the concentrate is diluted with water to the desired concentration.

5 To test for preventive activity, young plants are sprayed with the preparation of active compound. After the spray coating has dried on, 2 small pieces of agar covered with growth of *Botrytis cinerea* are placed on each leaf. The inoculated plants are placed in a darkened chamber at 20°C and a relative atmospheric humidity of 100%.

2 days after the inoculation, the size of the lesions on the leaves is evaluated. 0% means an efficacy which corresponds to that of the untreated control, while an efficacy of 100% means
10 that no disease is observed.

Under these conditions, high (at least 90% of disease control) to total protection (100% of disease control) is observed at a dose of 100 ppm of active ingredient with the following
15 compounds : 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 38, 40, 41, 42, 44, 44a, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 61, 63, 65, 68, 69, 71, 73, 75, 76, 77, 78, 81, 82, 83, 85, 88, 89, 92, 95, 96, 99, 101, 105, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 132, 133, 135, 136, 139, 138, 140, 141, 142 and 144 according to the invention
20 whereas weak protection (less than 30% of disease control) to no protection at all is observed at a dose of 100 ppm of active ingredient with the compounds of examples 45 disclosed in international patent WO-2006/120224, and 414 disclosed in international patent WO-2007/087906.

25 Example C: *in vivo* curative test on *Puccinia triticina* (wheat)

Solvent: 49 parts by weight of n,n-dimethylacetamid

Emulsifier: 1 part by weight of alkylaryl polyglycol ether

To produce a suitable preparation of active compound, 1 part by weight of active compound or active compound combination is mixed with the stated amounts of solvent and emulsifier, and
30 the concentrate is diluted with water to the desired concentration.

To test for curative activity, young plants are sprayed with a spore suspension of *Puccinia triticina*. The plants remain for 48 hours in an incubation cabinet at approximately 20°C and a relative atmospheric humidity of approximately 100%.

2 days later the plants are sprayed with the preparation of active compound or active compound
35 combination at the stated rate of application.

The plants are placed in the greenhouse at a temperature of approximately 20°C and a relative atmospheric humidity of approximately 80%.

The test is evaluated 8 days after the inoculation. 0% means an efficacy which corresponds to that of the untreated control, while an efficacy of 100% means that no disease is observed.

5

Under these conditions, high (at least 95% of disease control) to total protection (100% of disease control) is observed at a dose of 500 ppm of active ingredient with the following compounds : 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 11, 13, 15, 21, 23, 24, 25, 28, 29, 33, 36, 37, 38, 39, 41, 42, 43, 45, 48, 49, 52, 53, 61, 63, 83, 84, 90 and 105 according to the invention whereas weak protection (less than 70% of disease control) to no protection at all is observed at a dose of 500 ppm of active ingredient with the compounds of examples 45 and 54 disclosed in international patent WO-2006/120224, and 22 disclosed in international patent WO-2009/016218 and weaker protection (less than 85% of disease control) is observed at a dose of 500 ppm of active ingredient with the compound of example 89 disclosed in international patent WO-2009/016221.

15

Example D: *in vivo* curative test on *Fusarium nivale* (wheat)

Solvent: 49 parts by weight of n,n-dimethylacetamid

Emulsifier: 1 part by weight of alkylaryl polyglycol ether

To produce a suitable preparation of active compound, 1 part by weight of active compound or active compound combination is mixed with the stated amounts of solvent and emulsifier, and the concentrate is diluted with water to the desired concentration.

20

To test for curative activity, young plants are sprayed with a spore suspension of *Puccinia triticina*. The plants remain for 48 hours in an incubation cabinet at approximately 20°C and a relative atmospheric humidity of approximately 100%.

25

2 days later the plants are sprayed with the preparation of active compound or active compound combination at the stated rate of application.

The plants are placed in the greenhouse at a temperature of approximately 20°C and a relative atmospheric humidity of approximately 80%.

The test is evaluated 8 days after the inoculation. 0% means an efficacy which corresponds to that of the untreated control, while an efficacy of 100% means that no disease is observed.

30

Under these conditions, total protection (100% of disease control) is observed at a dose of 500 ppm of active ingredient with the following compounds : 1, 2, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 23, 24, 25, 28, 29, 30, 33, 36, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 48, 51, 52, 53, 61, 63, 64, 80, 81, 84, 90 and 105 according to the invention whereas weak protection (less than 95% of

35

disease control) is observed at a dose of 500 ppm of active ingredient with the compound of example 89 disclosed in international patent WO-2009/016221.

Example E: *in vivo* preventive test on *Phakopsora pachyrhizi* (soybean rust)

- 5 Solvent: 28.5 parts by weight of acetone
 Emulsifier: 1.5 parts by weight of polyoxyethylene alkyl phenyl ether
- To produce a suitable preparation of active compound, 1 part by weight of active compound is mixed with the stated amounts of solvent and emulsifier, and the concentrate is diluted with water to the desired concentration.
- 10 To test for protective activity, young plants are sprayed with the preparation of active compound at the stated rate of application. One day after spraying, the plants are inoculated with an aqueous spore suspension of the causal agent of soybean rust (*Phakopsora pachyrhizi*). The plants are then placed in a greenhouse at approximately 20°C and a relative atmospheric humidity of approximately 80%.
- 15 The test is evaluated 11 days after the inoculation. 0% means an efficacy which corresponds to that of the control, while an efficacy of 100% means that no disease is observed.

- Under these conditions, high (at least 90% of disease control) to total protection (100% of disease control) is observed at a dose of 50 ppm of active ingredient with the following
- 20 compounds : 3, 11, 12, 13, 16, 24, 25, 37, 38, 49 and 74 according to the invention whereas weak protection (less than 50% of disease control) to no protection at all is observed at a dose of 50 ppm of active ingredient with the compounds of examples 397 and 402 disclosed in international patent WO-2007/087906, 22 disclosed in international patent WO-2009/016218 and 89 disclosed in international patent WO-2009/016221 and weaker protection (less than
- 25 85% of disease control) is observed at a dose of 50 ppm of active ingredient with the compound of example 7 disclosed in international patent WO-2009/016220.

Example F: *in vivo* curative test on *Blumeria graminis* (wheat)

- Solvent: 49 parts by weight of n,n-dimethylacetamid
- 30 Emulsifier: 1 part by weight of alkylaryl polyglycol ether
- To produce a suitable preparation of active compound, 1 part by weight of active compound or active compound combination is mixed with the stated amounts of solvent and emulsifier, and the concentrate is diluted with water to the desired concentration.

To test for curative activity, young plants are dusted with spores of *Blumeria graminis f.sp. tritici* and placed then in a greenhouse at a temperature of approximately 18°C and a relative atmospheric humidity of approximately 80%.

48 hours after inoculation, the plants are sprayed with the preparation of active compound or active compound combination at the stated rate of application.

After the spray coating has been dried, the plants are placed again in a greenhouse at a temperature of approximately 18°C and a relative atmospheric humidity of approximately 80% to promote the development of mildew pustules.

The plants are placed in the greenhouse at a temperature of approximately 18°C and a relative atmospheric humidity of approximately 80% to promote the development of mildew pustules.

The test is evaluated 7 days after the inoculation. 0% means an efficacy which corresponds to that of the untreated control, while an efficacy of 100% means that no disease is observed.

Under these conditions, good (at least 80% of disease control) to total protection (100% of disease control) is observed at a dose of 250 ppm of active ingredient with the following compounds : 1, 2, 3, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 15, 29, 30, 33, 38, 39, 46, 47, 48, 50, 51, 52, 53, 61, 68, 70 and 72 according to the invention whereas weak protection (less than 70% of disease control) to no protection at all is observed at a dose of 250 ppm of active ingredient with the compounds of examples 22 disclosed in international patent WO-2009/016218 and 89 disclosed in international patent WO-2009/016221.

Example G : *in vivo* preventive test on *Sphaerotheca fuliginea* (cucumber)

Solvent: 49 parts by weight of N, N - Dimethylformamide

Emulsifier: 1 part by weight of Alkylaryl polyglycoether

To produce a suitable preparation of active compound, 1 part by weight of active compound is mixed with the stated amounts of solvent and emulsifier, and the concentrate is diluted with water to the desired concentration.

To test for preventive activity, young plants are sprayed with the preparation of active compound at the stated rate of application. After the spray coating has dried on, the plants are inoculated with an aqueous spore suspension of *Sphaerotheca fuliginea*. The plants are then placed in a greenhouse at approximately 23°C and a relative atmospheric humidity of approximately 70 %.

The test is evaluated 7 days after the inoculation. 0% means an efficacy which corresponds to that of the untreated control, while an efficacy of 100% means that no disease is observed.

Under these conditions, total protection (100% of disease control) is observed at a dose of 10 ppm of active ingredient with the following compounds : 1, 2, 5, 6, 8, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 18, 22, 23, 24, 26, 27, 29, 32, 38, 41, 44a, 47, 49, 50, 52, 54, 62, 68, 70, 72, 73, 80, 81, 82, 83, 84, 99, 101, 111, 112, 113, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 123, 124, 126, 127, 128, 130, 131, 132, 135, 136, 137, 138, 139, 141, and 157 according to the invention whereas weak protection (less than 85% of disease control) is observed at a dose of 10 ppm of active ingredient with the compounds of examples 45 disclosed in international patent WO-2006/120224 and 89 disclosed in international patent WO-2009/016221.

10 Example H : *in vivo* preventive test on *Alternaria solani* (tomato)

Solvent: 49 parts by weight of N, N - Dimethylformamide

Emulsifier: 1 part by weight of Alkylaryl polyglycoether

To produce a suitable preparation of active compound, 1 part by weight of active compound is mixed with the stated amounts of solvent and emulsifier, and the concentrate is diluted with water to the desired concentration.

To test for preventive activity, young plants are sprayed with the preparation of active compound at the stated rate of application. One day after this treatment, the plants are inoculated with an aqueous spore suspension of *Alternaria solani*. The plants remain for one day in an incubation cabinet at approximately 22°C and a relative atmospheric humidity of 100%.

Then the plants are placed in an incubation cabinet at approximately 20°C and a relative atmospheric humidity of 96%.

The test is evaluated 7 days after the inoculation. 0% means an efficacy which corresponds to that of the untreated control while an efficacy of 100% means that no disease is observed.

Under these conditions, good (at least 70% of disease control) to total protection (100% of disease control) is observed at a dose of 500 ppm of active ingredient with the following compounds : 1, 2, 3, 4, 5, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22b, 23, 24, 25, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 38, 39, 40, 40a, 40b, 41, 42, 43, 44, 44a, 44b, 45, 46b, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 71, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 83, 85, 86, 87, 88, 89, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 99, 100, 101, 102, 103, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 131, 132, 133, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144 and 157.

Example I: *in vivo* preventive test on *Leptosphaeria nodorum* (wheat)

Solvent: 49 parts by weight of n,n-dimethylacetamid

Emulsifier: 1 part by weight of alkylaryl polyglycol ether

To produce a suitable preparation of active compound, 1 part by weight of active compound is mixed with the stated amounts of solvent and emulsifier, and the concentrate is diluted with water to the desired concentration.

5 To test for preventive activity, young plants are sprayed with a preparation of active compound at the stated rate of application. One day after this treatment, the plants are inoculated with an aqueous spore suspension of *Leptosphaeria nodorum*. The plants remain for 48 hours in an incubation cabinet at 22°C and a relative atmospheric humidity of 100%. Then the plants are placed in a greenhouse at a temperature of approximately 22°C and a relative atmospheric
10 humidity of approximately 90%.

The test is evaluated 7-9 days after the inoculation. 0% means an efficacy which corresponds to that of the untreated control, while an efficacy of 100% means that no disease is observed.

Under these conditions, good (at least 70% of disease control) to total protection (100% of
15 disease control) is observed at a dose of 500 ppm of active ingredient with the following compounds : 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 22a, 22b, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 38, 39, 40, 40a, 40b, 41, 42, 43, 44, 44a, 44b, 45, 46, 46a, 46b, 54, 55, 57, 58, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 95, 96, 97, 98, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106,
20 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141 and 144.

Example J: *in vivo* preventive test on *Puccinia recondita* (wheat)

Solvent: 49 parts by weight of n,n-dimethylacetamid

25 Emulsifier: 1 part by weight of alkylaryl polyglycol ether

To produce a suitable preparation of active compound, 1 part by weight of active compound is mixed with the stated amounts of solvent and emulsifier, and the concentrate is diluted with water to the desired concentration.

To test for preventive activity, young plants are sprayed with the preparation of active
30 compound at the stated rate of application. One day after this treatment, the plants are inoculated with an aqueous spore suspension of *Puccinia recondita*. The plants remain for 48 hours in an incubation cabinet at 22°C and a relative atmospheric humidity of 100%. Then the plants are placed in a greenhouse at a temperature of approximately 20°C and a relative atmospheric humidity of approximately 80%.

The test is evaluated 7-9 days after the inoculation. 0% means an efficacy which corresponds to that of the untreated control while an efficacy of 100% means that no disease is observed.

Under these conditions, good (at least 70% of disease control) to total protection (100% of disease control) is observed at a dose of 500 ppm of active ingredient with the following compounds : 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 22a, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 40b, 41, 42, 43, 44, 44a, 45, 46, 46a, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 68, 69, 70, 71, 72, 74, 75, 76, 77, 78, 80, 81, 82, 83, 84, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 92, 94, 95, 97, 99, 100, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144 and 157.

Example K: *in vivo* preventive test on *Pyrenophora teres* (barley)

Solvent: 49 parts by weight of n,n-dimethylacetamid

Emulsifier: 1 part by weight of alkylaryl polyglycol ether

To produce a suitable preparation of active compound, 1 part by weight of active compound is mixed with the stated amounts of solvent and emulsifier, and the concentrate is diluted with water to the desired concentration.

To test for preventive activity, young plants are sprayed with the preparation of active compound at the stated rate of application. One day after this treatment, the plants are inoculated with an aqueous spore suspension of *Pyrenophora teres*. The plants remain for 48 hours in an incubation cabinet at 22°C and a relative atmospheric humidity of 100%. Then the plants are placed in a greenhouse at a temperature of approximately 20°C and a relative atmospheric humidity of approximately 80%.

The test is evaluated 7-9 days after the inoculation. 0% means an efficacy which corresponds to that of the untreated control while an efficacy of 100% means that no disease is observed.

Under these conditions, good (at least 70% of disease control) to total protection (100% of disease control) is observed at a dose of 500 ppm of active ingredient with the following compounds : 1, 2, 3, 4, 5, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 22a, 22b, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 40a, 40b, 41, 42, 43, 44, 44a, 44b, 45, 46, 46a, 46b, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117,

118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144 and 157.

Example L : in vivo preventive test on *Sphaerotheca fuliginea* (cucumber)

- 5 Solvent: 49 parts by weight of N, N - Dimethylformamide
Emulsifier: 1 part by weight of Alkylaryl polyglycoether
- To produce a suitable preparation of active compound, 1 part by weight of active compound is mixed with the stated amounts of solvent and emulsifier, and the concentrate is diluted with water to the desired concentration.
- 10 To test for preventive activity, young plants are sprayed with the preparation of active compound at the stated rate of application. One day after this treatment, the plants are inoculated with an aqueous spore suspension of *Sphaerotheca fuliginea*. Then the plants are placed in a greenhouse at approximately 23°C and a relative atmospheric humidity of approximately 70 %.
- 15 The test is evaluated 7 days after the inoculation. 0% means an efficacy which corresponds to that of the untreated control, while an efficacy of 100% means that no disease is observed. In this test the following compounds according to the invention showed efficacy of 70% or even higher at a concentration of 500ppm of active ingredient.
- 20 Under these conditions, good (at least 70% of disease control) to total protection (100% of disease control) is observed at a dose of 500 ppm of active ingredient with the following compounds : 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 18, 19, 20, 21, 22, 22a, 22b, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 36, 38, 39, 40, 40a, 40b, 41, 42, 43, 44, 44a, 45, 46, 46a, 46b, 54, 55, 56, 58, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 80, 81, 82,
- 25 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144 and 157.

30 Example M : inhibition of Fumonisin FB1 produced by *Fusarium proliferatum*

- Compounds were tested in microtiter plates in fumonisin-inducing liquid media (0.5g malt extract, 1g yeast extract, 1g bacto peptone, 20 g Fructose, 1g KH₂PO₄, 0.3g MgSO₄·7H₂O, 0.3g KCl, 0.05g ZnSO₄·7H₂O and 0.01g CuSO₄·5H₂O per liter) containing 0.5% DMSO, inoculated with a concentrated spore suspension of *Fusarium proliferatum* to a final concentration of 2000
- 35 spores/ml.

Plates were covered and incubated at high humidity at 20 °C for 5 days

At start and after 5 days OD measurement at OD620 multiple read per well (square: 3 x 3) was taken to calculate growth inhibition.

After 5 days samples of each culture medium were taken and diluted 1:1000 in 50 % acetonitrile.

5 The amounts of fumonisin FB1 of the samples were analysed per HPLC-MS/MS and results were used to calculate inhibition of FB1 production in comparison to a control without compound. HPLC-MS/MS was done with the following parameters:

Ionization mode: ESI positive

Ionspray voltage: 5500V

10 Spraygas Temperature: 500°C

Declustering potential: 114V

Collision energy: 51eV

Collision gas: N₂

MRM trace: 722,3 > 352,3; dwell time 100ms

15 HPLC column: Waters Atlantis T3 (trifunctional C18 bonding, fully endcapped)

Particle size: 3µm

Column size: 50x2 mm

Temperature: 40°C

Solvent A: Water+0.1% HCOOH (v/v)

20 Solvent B: Acetonitrile+0.1% HCOOH (v/v)

Flow: 400µL/min

Injection volume: 5µL

Gradient:

Time [min]	A%	B%
0	90	10
2	5	95
4	5	95
4.1	90	10
9	90	10

25 Under these conditions, an activity of > 80 % of inhibition of Fumonisin FB1 production is observed at a dose of 50 µM of active ingredient with the following compounds : 2, 4, 6, 8, 9, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 35, 36, 40, 41, 42, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 56, 58, 60, 61, 62, 63, 65, 66 and 67 whereas weak activity (less than 55% of Fumonisin FB1 production inhibition) to no activity is observed at a dose of 50

30 µM of active ingredient with the compound of example 54 disclosed in international patent WO-2006/120224.

Growth inhibition of *Fusarium proliferatum* of these examples varied from 27 to 84 % at 50 μ M of active ingredient.

Example N : inhibition of deoxynivalenol (DON) and acetyldeoxynivalenol (Acetyl-DON) produced by *Fusarium graminearum*

Compounds were tested in microtiter plates in DON-inducing liquid media (1g (NH₄)₂HPO₄, 0.2g MgSO₄·7H₂O, 3g KH₂PO₄, 10g Glycerin, 5g NaCl and 40g Sachharose per liter), supplemented with 10 % oat extract, containing 0.5% DMSO, inoculated with a concentrated spore suspension of *Fusarium graminearum* to a final concentration of 2000 spores/ml.

The plate was covered and incubated at high humidity at 28°C for 7 days.

At start and after 3 days OD measurement at OD620 multiple read per well (square: 3 x 3) was taken to calculate the growth inhibition.

After 7 days 1 volume of 84/16 acetonitrile/water was added to each well and a sample of the liquid medium was taken and diluted 1:100 in 10 % acetonitrile. The amounts of DON and

Acetyl-DON of the samples were analysed per HPLC-MS/MS and results were used to calculate inhibition of DON/AcDON production in comparison to a control without compound.

HPLC-MS/MS was done with the following parameters:

Ionization mode: ESI negative

Ionspray voltage: -4500V

Spraygas Temperature: 500°C

Declustering potential: -40V

Collision energy: -22eV

Collision gas: N₂

MRM trace: 355,0 > 264,9; dwell time 150ms

HPLC column: Waters Atlantis T3 (trifunctional C18 bonding, fully endcapped)

Particle size: 3 μ m

Column size: 50x2 mm

Temperature: 40°C

Solvent A: Water/2.5mM NH₄OAc+0.05% CH₃COOH (v/v)

Solvent B: Methanol/2.5mM NH₄OAc+0.05% CH₃COOH (v/v)

Flow: 400 μ L/min

Injection volume: 11 μ L

Gradient:

Time [min]	A%	B%
0	100	0
0.75	100	0
1.5	5	95

4	5	95
5	100	0
10	100	0

Under these conditions, an activity of > 80 % of inhibition of DON/Acetyl-DON production is observed at a dose of 50 µM of active ingredient with the following compounds : 18, 22, 26, 40, 44, 46, 47, 48, 50, 51, 54, 58, 62, 63, 65 and 66.

5 Growth inhibition of *Fusarium graminearum* of these examples varied from 14 to 100 % at 50 µM of active ingredient.

Example O : inhibition of aflatoxines produced by *Aspergillus parasiticus*

Compounds were tested in microtiter plates (96 well black flat and transparent bottom) in
10 Aflatoxin-inducing liquid media (20g sucrose, yeast extract 4g, KH₂PO₄ 1g, and MgSO₄ 7H₂O 0.5g per liter), supplemented with 20mM of CavaSol (hydroxypropyl-beta-cyclodextrin) and containing 1% of DMSO. The assay is started by inoculating the medium with a concentrated spore suspension of *Aspergillus parasiticus* at a final concentration of 1000 spores/ml.

The plate was covered and incubated at 20°C for 7 days.

15 After 7 days of culture, OD measurement at OD_{620nm} with multiple read per well (circle: 4 x 4) was taken with an Infinite 1000 (Tecan) to calculate the growth inhibition. In the same time bottom fluorescence measurement at Em_{380nm} and Ex_{426nm} with multiple read per well (square: 3 x 3) was taken to calculate inhibition of aflatoxin formation.

20 Under these conditions, an activity of > 80 % of inhibition of aflatoxines production is observed at a dose of 50 µM of active ingredient with the following compounds : 1, 2, 3, 6, 8, 9, 11, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 22, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36, 38, 39, 40, 42, 43, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 65 and 66.

25 Growth inhibition of *Fusarium graminearum* of these examples was also > 80% at 50 µM of active ingredient.

Example P : injection test on *Boophilus microplus*

Solvent: dimethyl sulfoxide

30 To produce a suitable preparation of active compound, 10 mg of active compound are dissolved in 0.5 ml solvent, and the concentrate is diluted with solvent to the desired concentration. Five adult engorged female ticks (*Boophilus microplus*) are injected with 1 µl compound solution into the abdomen. Ticks are transferred into replica plates and incubated in a climate chamber for a period of time. Egg deposition of fertile eggs is monitored.

After 7 days, mortality in % is determined. 100 % means that all eggs are infertile; 0 % means that all eggs are fertile.

In this test, the following compounds from the preparation examples showed good activity of $\geq$ 80% at application rate of 20 μ g of active ingredient /animal: 4, 5, 6, 7, 12, 29 and 30.

Example Q : spray application test on *Tetranychus urticae*

Solvent: 78.0 parts by weight acetone
1.5 parts by weight dimethylformamide

10 Emulsifier: 0.5 parts by weight alkylarylpolyglycoether

To produce a suitable preparation of active compound, 1 part by weight of active compound is mixed with the stated amount of solvent and emulsifier, and the concentrate is diluted with emulsifier-containing water to the desired concentration. French beans (*Phaseolus vulgaris*) which are heavily infested with all stages of the two spotted spidermite (*Tetranychus urticae*),
15 are sprayed with a preparation of the active ingredient at the desired concentration.

After 6 days, mortality in % is determined. 100% means that all spider mites have been killed and 0% means that none of the spider mites have been killed.

In this test, the following compounds from the preparation examples showed good activity of $\geq$ 80 % at application rate of 500g of active ingredient /ha: 1, 5, 6, 30 and 40.

Example R : test on *Meloidogyne incognita*

Solvent: 80.0 parts by weight of acetone

To produce a suitable preparation of active compound, 1 part by weight of active compound is mixed with the stated amount of solvent, and the concentrate is diluted with emulsifier-containing water to the desired concentration.

Vessels are filled with sand, a solution of the active ingredient, a suspension containing eggs and larvae of *Meloidogyne incognita* and salad seeds. The salad seeds germinate and the seedlings grow. Galls develop in the roots.

30 After 14 days the nematocidal activity is determined on the basis of the percentage of gall formation. 100% means that no galls were found; 0% means that the number of galls found on the roots of the treated plants was equal to that in untreated control plants.

In this test, the following compound from the preparation examples showed good activity of $\geq$ 80 % at application rate of 20 ppm of active ingredient: 6.

Example 45 disclosed in international patent WO-2006/120224 correspond to N-[[3-chloro-5-(trifluoromethyl)pyridin-2-yl]methyl]-N-cyclopropyl-5-fluoro-1,3-dimethyl-1H-pyrazole-4-carboxamide.

- 5 Example 54 disclosed in international patent WO-2006/120224 correspond to N-[[3-chloro-5-(trifluoromethyl)pyridin-2-yl]methyl]-N-cyclopropyl-3-(difluoromethyl)-5-fluoro-1-methyl-1H-pyrazole-4-carboxamide.

Example 397 disclosed in international patent WO-2007/087906 corresponds to N-[2-chloro-6-(trifluoromethyl)benzyl]-N-cyclopropyl-5-fluoro-1,3-dimethyl-1H-pyrazole-4-carboxamide.

- 10 Example 402 disclosed in international patent WO-2007/087906 corresponds to N-cyclopropyl-5-fluoro-N-(2-iodobenzyl)-1,3-dimethyl-1H-pyrazole-4-carboxamide.

Example 414 disclosed in international patent WO-2007/087906 corresponds to N-cyclopropyl-N-[1-(3,5-dichlorophenyl)ethyl]-5-fluoro-1,3-dimethyl-1H-pyrazole-4-carboxamide.

- 15 Example 89 disclosed in international patent WO-2009/016221 corresponds to N-cyclopropyl-3-(difluoromethyl)-5-fluoro-1-methyl-N-[1-(1-naphthyl)ethyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide.

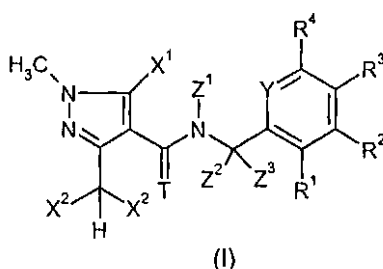
Example 22 disclosed in international patent WO-2009/016218 corresponds to N-cyclopropyl-5-fluoro-N-(6-isopropoxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-yl)-1,3-dimethyl-1H-pyrazole-4-carboxamide.

- 20 Example 7 disclosed in international patent WO-2009/016220 corresponds to N-cyclopropyl-5-fluoro-1,3-dimethyl-N-[2-(trimethylsilyl)benzyl]-1H-pyrazole-4-carbothioamide.

These results show that the compounds according to the invention have a much better biological activity than the structurally closest compounds disclosed in WO-2006/120224, WO-2007/087906, WO-2009/016218, WO-2009/016220 and WO-2009/016221.

CLAIMS

1. A compound of formula (I)



wherein

- Y represents CR⁵ or N;
- T represents S or O ;
- X¹ and X² which can be the same or different, represent a chlorine or a fluorine atom ;
- Z¹ represents a non substituted cyclopropyl or a cyclopropyl substituted by up to 2 atoms or groups which can be the same or different and which can be selected in the list consisting of halogen atoms ; cyano ; C₁-C₈-alkyl ; or C₁-C₈-halogenoalkyl comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or different ;
- Z² and Z³, which can be the same or different, represent a hydrogen atom ; substituted or non substituted C₁-C₈-alkyl ; substituted or non substituted C₂-C₈-alkenyl ; substituted or non substituted C₂-C₈-alkynyl ; cyano ; isonitrile ; nitro ; a halogen atom ; substituted or non substituted C₁-C₈-alkoxy ; substituted or non substituted C₂-C₈-alkenyloxy ; substituted or non substituted C₂-C₈-alkynyloxy ; substituted or non substituted C₃-C₇-cycloalkyl ; substituted or non substituted C₁-C₈-alkylsulfanyl ; substituted or non substituted C₁-C₈-alkylsulfonyl ; substituted or non substituted C₁-C₈-alkylsulfinyl ; amino ; substituted or non substituted C₁-C₈-alkylamino ; substituted or non substituted di-C₁-C₈-alkylamino ; substituted or non substituted C₁-C₈-alkoxycarbonyl ; substituted or non substituted C₁-C₈-alkylcarbamoyl ; substituted or non substituted di-C₁-C₈-alkylcarbamoyl ; or substituted or non substituted N-C₁-C₈-alkyl-C₁-C₈-alkoxycarbamoyl ; or
- Z³ and R¹ together with the consecutive carbon atoms to which they are linked form a

substituted or non substituted 5-, 6- or 7-membered, partly saturated, carbo- or hetero-cycle comprising up to 3 heteroatoms and Z^2 is as herein described; or

Z^2 and Z^3 together with the carbon atom to which they are linked form a substituted or non substituted C_3 - C_7 cycloalkyl;

5

- R^1 , R^2 , R^3 , R^4 and R^5 , which can be the same or different, represent a hydrogen atom; a halogen atom; nitro; cyano; isonitrile; hydroxyl; sulfanyl; amino; pentafluoro- λ^6 -sulfanyl; substituted or non substituted C_1 - C_8 -alkyl; C_1 - C_8 -halogenoalkyl comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or different; substituted or non substituted C_1 - C_8 -alkylamino; substituted or non substituted di- C_1 - C_8 -alkylamino; substituted or non substituted C_1 - C_8 -alkoxy; C_1 - C_8 -halogenoalkoxy comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or different; C_1 - C_8 -alkoxy- C_1 - C_8 -alkyl; substituted or non substituted C_1 - C_8 -alkylsulfanyl; C_1 - C_8 -halogenoalkyl/sulfanyl comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or different; substituted or non substituted C_2 - C_8 -alkenyl; C_2 - C_8 -halogenoalkenyl comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or different; substituted or non substituted C_2 - C_8 -alkynyl; C_2 - C_8 -halogenoalkynyl comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or different; substituted or non substituted C_2 - C_8 -alkenyloxy; C_2 - C_8 -halogenoalkenyloxy comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or different; substituted or non substituted C_2 - C_8 -alkynyloxy; C_2 - C_8 -halogenoalkynyloxy comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or different; substituted or non substituted C_3 - C_7 -cycloalkyl; C_3 - C_7 -halogenocycloalkyl comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or different; substituted or non substituted C_3 - C_7 -cycloalkyl- C_1 - C_8 -alkyl; substituted or non substituted C_3 - C_7 -cycloalkyl- C_2 - C_8 -alkenyl; substituted or non substituted C_3 - C_7 -cycloalkyl- C_2 - C_8 -alkynyl; substituted or non substituted C_3 - C_7 -cycloalkyl- C_3 - C_7 -cycloalkyl; substituted or non substituted C_1 - C_8 -alkyl- C_3 - C_7 -cycloalkyl; formyl; formyloxy; formylamino; carboxy; carbamoyl; N-hydroxycarbamoyl; carbamate; (hydroxyimino)- C_1 - C_8 -alkyl; substituted or non substituted C_1 - C_8 -alkylcarbonyl; C_1 - C_8 -halogenoalkylcarbonyl comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or different; substituted or non substituted C_1 - C_8 -alkylcarbamoyl; substituted or non substituted di- C_1 - C_8 -alkylcarbamoyl; N-(substituted or non substituted C_1 - C_8 -alkyloxy)carbamoyl; substituted or non substituted C_1 - C_8 -alkoxycarbamoyl; N-(substituted or non substituted C_1 - C_8 -alkyl)-(substituted or non substituted C_1 - C_8 -alkoxy)-carbamoyl; substituted or non substituted C_1 - C_8 -alkoxycarbonyl; C_1 - C_8 -halogenoalkoxycarbonyl comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or

30

35

different ; substituted or non substituted C₁-C₈-alkylaminocarbonyl ; di- substituted or non substituted C₁-C₈-alkylaminocarbonyl ; substituted or non substituted C₁-C₈-alkylcarbonyloxy ; C₁-C₈-halogenoalkylcarbonyloxy comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or different ; substituted or non substituted C₁-C₈-alkylcarbonylamino ; C₁-C₈-halogenoalkylcarbonylamino comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or different ; substituted or non substituted C₁-C₈-alkylaminocarbonyloxy ; substituted or non substituted di-C₁-C₈-alkylaminocarbonyloxy ; substituted or non substituted C₁-C₈-alkyloxycarbonyloxy ; substituted or non substituted C₁-C₈-alkylsulfinyl ; C₁-C₈-halogenoalkylsulfinyl comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or different ; substituted or non substituted C₁-C₈-alkylsulfonyl ; C₁-C₈-halogenoalkylsulfonyl comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or different ; substituted or non substituted C₁-C₈-alkoxyimino ; (C₁-C₈-alkoxyimino)-C₁-C₈-alkyl ; substituted or non substituted (C₁-C₈-alkenyloxyimino)-C₁-C₈-alkyl ; (C₁-C₈-alkynyloxyimino)-C₁-C₈-alkyl ; a (benzyloxyimino)-C₁-C₈-alkyl ; tri(substituted or non substituted C₁-C₈-alkyl)silyl ; tri(substituted or non substituted C₁-C₈-alkyl)silyl-C₁-C₈-alkyl ; benzyloxy which can be substituted by up to 5 groups Q ; benzylsulfanyl which can be substituted by up to 5 groups Q ; benzylamino which can be substituted by up to 5 groups Q ; aryl which can be substituted by up to 7 groups Q ; aryloxy which can be substituted by up to 7 groups Q ; arylamino which can be substituted by up to 7 groups Q ; arylsulfanyl which can be substituted by up to 7 groups Q ; aryl-C₁-C₈-alkyl which can be substituted by up to 7 groups Q ; aryl-C₂-C₈-alkenyl which can be substituted by up to 7 groups Q ; aryl-C₂-C₈-alkynyl which can be substituted by up to 7 groups Q ; pyridinyl which can be substituted by up to 4 groups Q ; pyridinyloxy which can be substituted by up to 4 groups Q ; aryl-C₃-C₇-cycloalkyl which can be substituted by up to 7 groups Q ; or

Two vicinal substituents R together with the consecutive carbon atoms to which they are linked form a substituted or non substituted 5- or 6-membered, saturated, carbo- or hetero-cycle comprising up to 3 heteroatoms and the other substituents R are as herein-described; or

- R¹ and Z³ together with the consecutive carbon atoms to which they are linked form a substituted or non substituted 5-, 6- or 7-membered, partly saturated, carbo- or hetero-cycle comprising up to 3 heteroatoms, and R² to R⁵ are as herein-described;
- Q, which can be the same or different, represents a halogen atom ; cyano ; nitro ; C₁-C₈-alkyl ; C₁-C₈-alkoxy ; C₁-C₈-alkylsulfanyl ; C₁-C₈-halogenoalkyl comprising up to 9

halogen atoms which can be the same or different ; C₁-C₈-halogenoalkoxy comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or different ; tri(C₁-C₈)alkylsilyl or tri(C₁-C₈)alkylsilyl-C₁-C₈-alkyl ;

5 with the proviso that when Y represents N , and T represents O, and Z¹ represents a cyclopropyl group, and R¹ represents a chlorine atom, and R³ represents a trifluoromethyl group, and R² and R⁴ represent a hydrogen atom, then a least one of the substituent Z² or Z³ is not a hydrogen atom ,
as well as salts, N-oxydes, metallic complexes, metalloidic complexes and optically active
10 or geometric isomers thereof.

2. A compound according to claim 1 wherein Y represents CR⁵.

3. A compound according to claim 1 wherein Y represents N.

15

4. A compound according to any one of claims 1 to 3 wherein T represents O.

5. A compound according to any one of claims 1 to 4 wherein X¹ represents a fluorine atom.

20 6. A compound according to any one of claims 1 to 5 wherein X² represents a fluorine atom.

7. A compound according to any one of claims 1 to 6 wherein Z¹ represents a non substituted cyclopropyl.

25 8. A compound according to any one of claims 1 to 7 wherein Z² and Z³ independently represent a hydrogen atom or a methyl.

9. A compound according to any one of claims 1 to 8 wherein Z² represents a hydrogen atom and Z³ represents a hydrogen atom or a methyl.

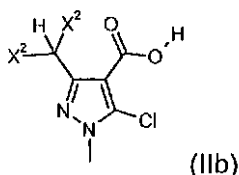
30

10. A compound according to any one of claims 1 to 9 wherein R¹, R², R³, R⁴ and R⁵, which can be the same or different, represent a hydrogen atom ; a halogen atom ; substituted or non substituted C₁-C₈-alkyl ; C₁-C₈-halogenoalkyl comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or different ; substituted or non substituted C₃-C₇-cycloalkyl ; tri(C₁-C₈-alkyl)silyl ; or
35 substituted or non substituted C₁-C₈-alkylsulfanyl.

11. A compound according to any one of claims 1 to 10 wherein the substituent R¹ represents a halogen atom ; C₁-C₈-alkyl ; C₁-C₈-halogenoalkyl comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or different ; C₃-C₇-cycloalkyl ; tri(C₁-C₈-alkyl)silyl or C₁-C₈-halogenoalkylsulfanyl comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or different.

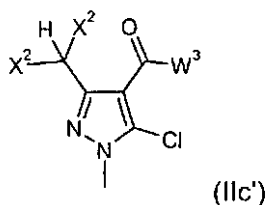
12. A compound according to any one of claims 1 to 11 wherein the substituents R¹ and R⁵, which can be the same or different, represent a halogen atom; C₁-C₈-alkyl ; C₁-C₈-halogenoalkyl comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or different ; C₃-C₇-cycloalkyl; tri(C₁-C₈-alkyl)silyl or C₁-C₈-halogenoalkylsulfanyl comprising up to 9 halogen atoms which can be the same or different.

13. A compound of formula (IIb)



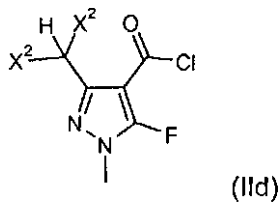
wherein X² represents a chlorine or a fluorine atom, preferably a fluorine atom;

14. A compound of formula (IIc')



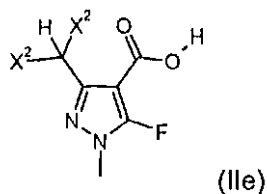
wherein X² represents a chlorine or a fluorine atom, preferably a fluorine atom; and W³ represent a halogen atom, preferably a chlorine atom.

15. A compound of formula (IIId)



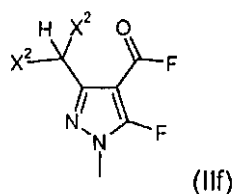
wherein X^2 represents a chlorine or a fluorine atom, preferably a fluorine atom;

16. A compound of formula (Ile)



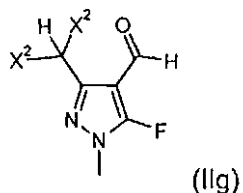
wherein X^2 represents a chlorine or a fluorine atom, preferably a fluorine atom.

17. A compound of formula (IIf)



wherein X^2 represents a chlorine or a fluorine atom, preferably a fluorine atom.

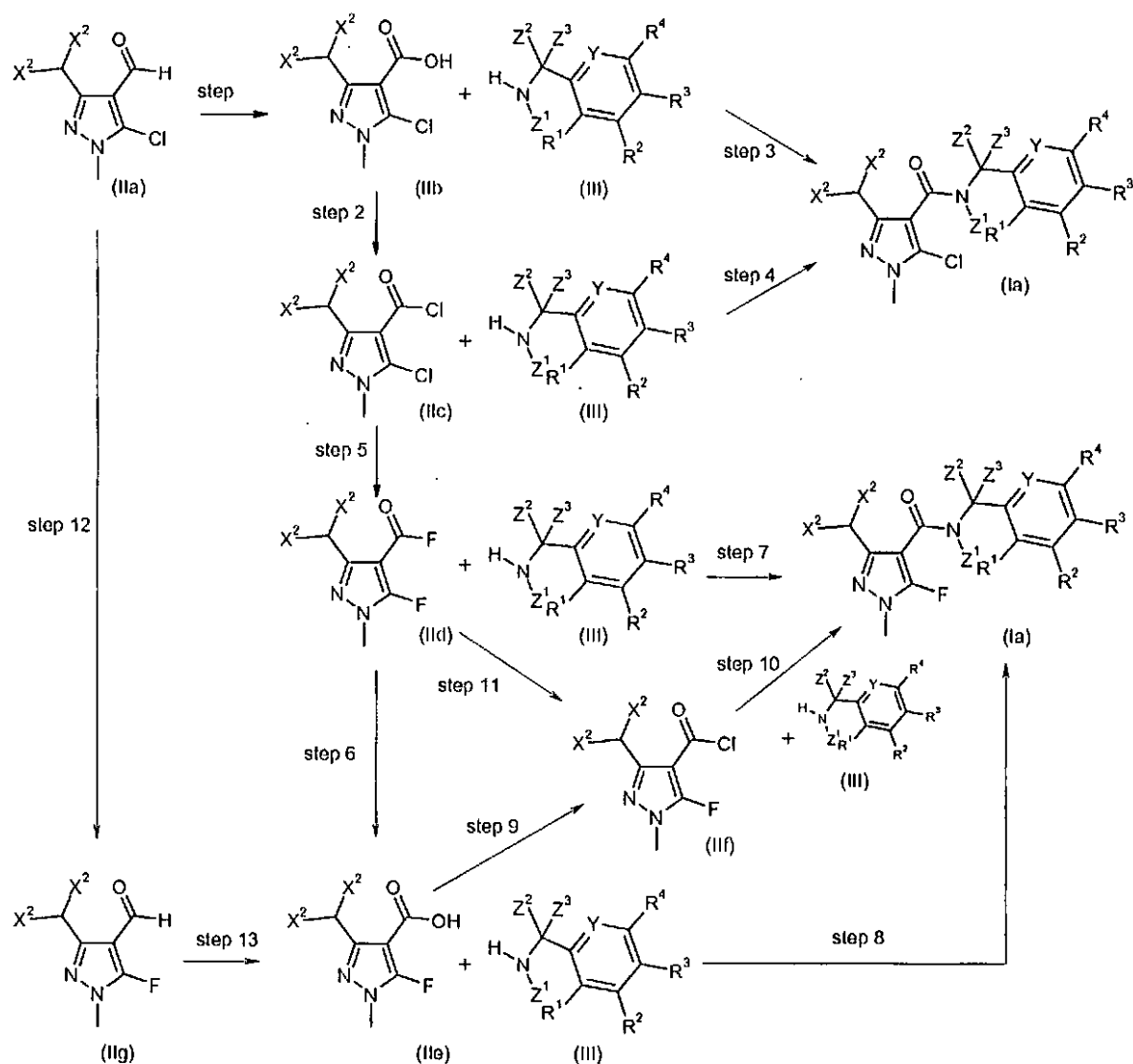
18. A compound of formula (IIg)



wherein X^2 represents a chlorine or a fluorine atom, preferably a fluorine atom.

19. A composition, particularly a fungicide composition, comprising, as an active ingredient, an effective amount of a compound of formula (I) according to claims 1 to 12 and an agriculturally acceptable support, carrier or filler.

20. A process for the preparation of a compound of formula (I) according to claims 1 to 12 and of compounds according to claims 13 to 18, according to the following scheme :



wherein

$Z^1, Z^2, Z^3, R^1, R^2, R^3, R^4, Y$ and X^2 are as defined in claims 1 to 12.

5

21. A method for controlling phytopathogenic fungi of crops, characterized in that an agronomically effective and substantially non-phytotoxic quantity of a compound according to claims 1 to 12 or a composition according to claim 19 is applied to the soil where plants grow or are capable of growing, to the leaves and/or the fruit of plants or to the seeds of plants.

10

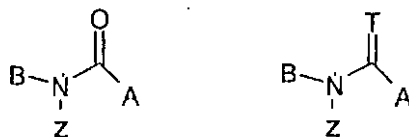
22. Use of compounds of formula (I) according to claims 1 to 12 or a composition according to claim 19 for controlling phytopathogenic fungi of crops or/and for the reduction of mycotoxins in plants and part of plants and/or as insecticide, and/or as nematicide.

DERIVADOS FUNGICIDAS DE PIRAZOL CARBOXAMIDAS

DESCRIPCIÓN

La presente invención se refiere a derivados de pirazol, su procedimiento de preparación, su uso como agentes activos fungicidas y/o antimicotoxinas y/o insecticidas y/o nematocidas, particularmente en forma de composiciones, y a métodos para el control de hongos fitopatogénicos, particularmente de plantas, usando estos compuestos o composiciones.

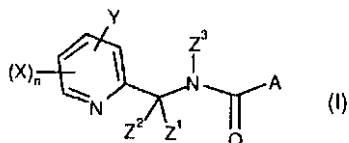
Las solicitudes Internacionales de Patente WO-2009/016219, WO-2007/087906, WO-2009/016220, WO-2009/016218 y WO-2008/037789 mencionan genéricamente algunas amidas de las fórmulas siguientes:



en la que A representa un grupo heterociclilo de 5 miembros, parcialmente saturado o insaturado, unido por carbono que puede estar sustituido, T representa derivados sustituidos S o N, Z representa un cicloalquilo sustituido o sin sustituir.

Sin embargo, en estos documentos no se describe ni se sugiere cualquier tal derivado en el que A representa un 1-metil-3-(difluoro o dicloro)metil-5-(cloro o fluoro)-4-pirazolilo.

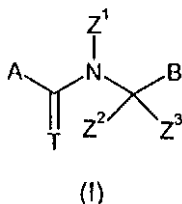
Las solicitudes Internacionales de Patente WO-2006/120224 mencionan genéricamente derivados de 2-piridil-metilen-carboxamida de fórmula :



en donde A representa un grupo heterociclilo de 5 miembros unido por carbo que puede estar sustituido y Z³ representa un cicloalquilo C₃-C₇ sustituido o sin sustituir.

Sin embargo, no se describen ninguno de los derivados según la invención.

En la solicitud internacional de patente WO-2009/016221, se abarcan genéricamente algunas amidas en una descripción amplia de numerosos compuestos de la fórmula siguiente:



En la que A representa un grupo heterociclilo de 5 miembros insaturado o parcialmente insaturado unido por carbono que puede estar sustituido y B representa un anillo heterociclilo

condensado aromático de 5 o 6 miembros que comprende hasta cuatro heteroátomos, o un anillo carbocíclico condensado aromático de 6 miembros.

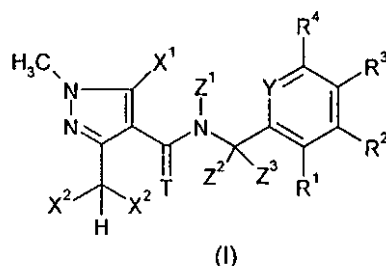
Sin embargo, no se describe ni se sugiere en este documento cualquier tal derivado en el que B es un grupo arilo sin condensar.

5

Siempre es de gran interés en el campo de la agricultura el uso de nuevos compuestos plaguicidas con objeto de evitar o reprimir el desarrollo de cepas resistentes a los ingredientes activos. Es también de gran interés la utilización de nuevos compuestos que sean más activos que los ya conocidos, con objeto de reducir las cantidades de compuesto activo que se han de utilizar, manteniendo al mismo tiempo una eficacia al menos equivalente a la de los compuestos ya conocidos. Ahora se ha encontrado una nueva familia de compuestos que poseen los efectos o las ventajas mencionadas anteriormente.

10

Por consiguiente, la presente invención provee derivados fórmula (I)



15

en donde

- Y representa CR⁵ o N;
- T representa S o O ;
- X¹ y X², que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de cloro o de flúor ;
- Z¹ representa un ciclopropilo no sustituido o un ciclopropilo sustituido con hasta 2 átomos o grupos que pueden ser iguales o diferentes y que pueden seleccionarse de la lista consistente en átomos de halógeno; ciano; alquilo(C₁-C₈); o halogenoalquilo C₁-C₈ que comprende hasta 9 átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes;
- Z² y Z³, que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; alquilo(C₁-C₈) sustituido o sin sustituir ; alqueno(C₂-C₈) sustituido o sin sustituir ; alquino(C₂-C₈) sustituido o sin sustituir ; ciano; isonitrilo ; nitro; un átomo de halógeno; alcoxi(C₁-C₈) sustituido o sin sustituir ; alqueno(C₂-C₈) sustituido o sin sustituir ; alquino(C₂-C₈) sustituido o sin sustituir ; cicloalquilo(C₃-C₇) sustituido o sin sustituir ; alquil(C₁-C₈)-sulfanilo sustituido o sin sustituir ; alquil(C₁-C₈)-sulfonilo sustituido o sin

25

30

sustituir ; alquil(C₁-C₈)-sulfinilo sustituido o sin sustituir ; amino; alquil(C₁-C₈)-amino sustituido o sin sustituir ; dialquil(C₁-C₈)-amino sustituido o sin sustituir ; alcoxi(C₁-C₈)-carbonilo sustituido o sin sustituir ; alquil(C₁-C₈)-carbamoilo sustituido o sin sustituir ; dialquil(C₁-C₈)-carbamoilo sustituido o sin sustituir ; o N-alquilo-C₁-C₈-alcoxicarbamoilo sustituido o sin sustituir ; o

Z³ y R¹ junto con los átomos consecutivos a los que están unidos forman un carbo- o hetero-ciclo parcialmente saturado, de 5, 6 ó 7 miembros, sustituido o sin sustituir que comprende hasta 3 heteroátomos y Z² es como se describe en la presente memoria; o Z² y Z³ junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un cicloalquilo C₃-C₇ sustituido o no sustituido;

- R¹, R², R³, R⁴ y R⁵, que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno; nitro; ciano; isonitrilo ; hidroxilo; sulfanilo; amino; pentafluoro-λ6-sulfanilo; alquilo(C₁-C₈) sustituido o sin sustituir ; halogenoalquilo C₁-C₈ que comprende hasta 9 átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes; alquil(C₁-C₈)-amino sustituido o sin sustituir ; dialquil(C₁-C₈)-amino sustituido o sin sustituir ; alcoxi(C₁-C₈) sustituido o sin sustituir ; halogenoalcoxi C₁-C₈ que comprende hasta 9 átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes; alcoxi (C₁-C₈)-alquilo (C₁-C₈); alquil(C₁-C₈)-sulfanilo sustituido o sin sustituir ; halogenoalquil (C₁-C₈)sulfanilo que comprende hasta 9 átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes; alquenilo(C₂-C₈) sustituido o sin sustituir ; halogenoalquenilo C₂-C₈ que comprende hasta 9 átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes; alquinilo(C₂-C₈) sustituido o sin sustituir ; halogenoalquinilo C₂-C₈ que comprende hasta 9 átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes; alqueniloxi(C₂-C₈) sustituido o sin sustituir ; halogenoalqueniloxi C₂-C₈ que comprende hasta 9 átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes; alquiniloxi(C₂-C₈) sustituido o sin sustituir ; halogenoalquiniloxi C₂-C₈ que comprende hasta 9 átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes; cicloalquilo(C₃-C₇) sustituido o sin sustituir ; halogenocicloalquilo C₃-C₇ que comprende hasta 9 átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes; cicloalquilo C₃-C₇-alquilo-C₁-C₈ sustituido o sin sustituir cicloalquilo C₃-C₇-alquenilo-C₂-C₈ sustituido o sin sustituir cicloalquilo C₃-C₇-alquinilo-C₂-C₈ sustituido o sin sustituir cicloalquilo C₃-C₇-cicloalquilo C₃-C₇ sustituido o sin sustituir ; alquilo C₁-C₈-cicloalquilo C₃-C₇ sustituido o sin sustituir formilo; formiloxi; formilamino; carboxi; carbamoilo; N-hidroxycarbamoilo; carbamato; alquil(C₁-C₈)hidroxiimino; alquil(C₁-C₈)-carbonilo sustituido o sin sustituir ; halogenoalquil (C₁-C₈)carbonilo que comprende hasta 9 átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes; alquil(C₁-C₈)-carbamoilo sustituido o sin sustituir ; dialquil(C₁-C₈)-carbamoilo sustituido o sin sustituir ; N-(sustituido o sin sustituir alquiloxi(C₁-C₈))carbamoilo ; alcoxi(C₁-C₈)-

carbamoilo sustituido o sin sustituir ; N-(sustituido o sin sustituir alquilo(C₁-C₈))-
 (sustituido o sin sustituir alcoxi(C₁-C₈))-carbamoilo ; alcoxi(C₁-C₈)-carbonilo sustituido o
 sin sustituir ; halogenoalcoxi (C₁-C₈)carbonilo que comprende hasta 9 átomos de
 halógeno que pueden ser iguales o diferentes; alquilamino(C₁-C₈)-carbonilo sustituido o
 sin sustituir ; dialquilamino(C₁-C₈)-carbonilo sustituido o sin sustituir ; alquil(C₁-C₈)-
 carboniloxi sustituido o sin sustituir ; halogenoalquil (C₁-C₈)carboniloxi que comprende
 hasta 9 átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes; alquil(C₁-C₈)-
 carbonilamino sustituido o sin sustituir ; halogenoalquil (C₁-C₈)carbonilamino que
 comprende hasta 9 átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes; alquil(C₁-
 C₈)-aminocarboniloxi sustituido o sin sustituir ; dialquil(C₁-C₈)-aminocarboniloxi
 sustituido o sin sustituir ; alquiloxi(C₁-C₈)-carboniloxi sustituido o sin sustituir ; alquil(C₁-
 C₈)-sulfinilo sustituido o sin sustituir ; halogenoalquilsulfinilo C₁-C₈ que comprende
 hasta 9 átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes; alquil(C₁-C₈)-sulfonilo
 sustituido o sin sustituir ; halogenoalquilsulfonilo C₁-C₈ que comprende hasta 9 átomos
 de halógeno que pueden ser iguales o diferentes; alcoxi(C₁-C₈)-imino sustituido o sin
 sustituir ; (alcoxi (C₁-C₈)-imino)-alquilo (C₁-C₈); (alqueniloxi(C₁-C₈)-imino)-alquilo(C₁-C₈)
 sustituido o sin sustituir; (alquinil C₁-C₈-oxiimino)-alquilo(C₁-C₈); un (bencilloxiimino)-
 alquilo(C₁-C₈) ; tri(alquil(C₁-C₈) sustituido o sin sustituir)sililo ; tri(alquil C₁-C₈ sustituido o
 sin sustituir)silil-alquilo C₁-C₈ ; benciloxi que puede estar sustituido por hasta 5 grupos
 Q; bencilsulfanilo que puede estar sustituido por hasta 5 grupos Q; bencilamino que
 puede estar sustituido por hasta 5 grupos Q; arilo que puede estar sustituido por hasta
 7 grupos Q; ariloxi que puede estar sustituido por hasta 7 grupos Q; arilamino que
 puede estar sustituido por hasta 7 grupos Q; arilsulfanilo que puede estar sustituido por
 hasta 7 grupos Q; aril-alquilo C₁-C₈ que puede estar sustituido con hasta 7 grupos Q;
 aril-alquenilo(C₂-C₈) que puede estar sustituido con hasta 7 grupos Q; aril-alquinilo C₂-
 C₈ que puede estar sustituido con hasta 7 grupos Q; piridinilo que puede estar
 sustituido con hasta 4 grupos Q; piridiniloxi que puede estar sustituido con hasta 4
 grupos Q; aril-cicloalquilo C₃-C₇ que puede estar sustituido con hasta 7 grupos Q ; o

Dos sustituyentes vecinos R junto con los átomos de carbono consecutivos a los que
 están unidos forman un carbo- o hetero-ciclo saturado de 5 ó 6 miembros sustituido o
 sin sustituir que comprende hasta 3 heteroátomos y los otros sustituyentes R son como
 se describen en la presente memoria; o

- R¹ y Z³ junto con los átomos consecutivos a los que están unidos forman un carbo- o
 hetero-ciclo parcialmente saturado, de 5,6 ó 7 miembros, sustituido o sin sustituir que
 comprende hasta 3 heteroátomos y R² a R⁵ son como se describen en la presente
 memoria;

- Q, que puede ser igual o diferente, representa un átomo de halógeno; ciano; nitro; alquilo(C₁-C₈); alcoxi(C₁-C₈); alquil (C₁-C₈)sulfanilo; halogenoalquilo C₁-C₈ que comprende hasta 9 átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes; halogenoalcoxi C₁-C₈ que comprende hasta 9 átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes; alquil tri(C₁-C₈)sililo o alquil tri(C₁-C₈) alquilo (C₁-C₈)sililo;

con la condición que cuando Y representa N, y T representa O, y Z¹ representa un grupo ciclopropilo, y R¹ representa un átomo de cloro y R³ representa un grupo trifluorometilo y R² y R⁴ representan un átomo de hidrogeno, entonces al menos uno de los sustituyentes Z² o Z³ no es un átomo de hidrógeno ,

así como también sus sales, N-óxidos, complejos metálicos, complejos metaloides e isómeros ópticamente activos o geométricos.

a menos que se indique de otra manera, un grupo o un sustituyente que está sustituido conforme a la invención puede estar sustituido con uno o más de los siguientes grupos o átomos: un átomo de halógeno; nitro; hidroxilo; ciano; isonitrilo ; amino; tio ; un grupo pentafluoro-λ⁶-sulfanilo ; formilo; formiloxi; formilamino; carbamoilo; N-hidroxicarbamoilo; carbamato; alquil(C₁-C₈)hidroxiimino ; alquilo(C₁-C₈); un tri(alquil (C₁-C₈))sililo; cicloalquilo(C₃-C₈); halógenoalquilo(C₁-C₈) que tiene de 1 a 5 átomos de halógeno ; un halógenocicloalquilo(C₃-C₈) que tiene de 1 a 5 átomos de halógeno ; alquenilo (C₂-C₈); alquinilo (C₂-C₈); alqueniloxi C₂-C₈; alquiniloxi(C₂-C₈); alquil(C₁-C₈)amino; alquil di(C₁-C₈)amino; alcoxi C₁-C₈; halógenoalcoxi(C₁-C₈) que tiene de 1 a 5 átomos de halógeno ; alquil (C₁-C₈)sulfanilo; halógenoalquil(C₁-C₈)-sulfanilo que tiene de 1 a 5 átomos de halógeno ; alqueniloxi C₂-C₈; halógenoalqueniloxi(C₁-C₈) que tiene de 1 a 5 átomos de halógeno ; alquiniloxi(C₃-C₈) ; halógenoalquiniloxi(C₃-C₈) que tiene de 1 a 5 átomos de halógeno ; alquil (C₁-C₈)carbonilo; halógenoalquil(C₁-C₈)-carbonilo que tiene de 1 a 5 átomos de halógeno ; alquil(C₁-C₈)carbamoilo; dialquil(C₁-C₈)carbamoilo; N-alquil (C₁-C₈)oxicarbamoilo; alcoxi (C₁-C₈)carbamoilo; N-alquil (C₁-C₈)-alcoxi (C₁-C₈)carbamoilo; alcoxi(C₁-C₈)carbonilo; halógenoalcoxi(C₁-C₈)-carbonilo que tiene de 1 a 5 átomos de halógeno ; alquil (C₁-C₈)carboniloxi; halógenoalquil(C₁-C₈)-carboniloxi que tiene de 1 a 5 átomos de halógeno ; alquil (C₁-C₈)carbonilamino; halógenoalquil(C₁-C₈)-carbonilamino que tiene de 1 a 5 átomos de halógeno ; alquil (C₁-C₈)aminocarboniloxi; dialquil(C₁-C₈)aminocarboniloxi; alquil(C₁-C₈)-oxicarboniloxi ; alquil (C₁-C₈)sulfanilo; halógenoalquil(C₁-C₈)-sulfanilo que tiene de 1 a 5 átomos de halógeno ; alquilsulfanilo(C₁-C₈) ; halógenoalquil(C₁-C₈)-sulfinilo que tiene de 1 a 5 átomos de halógeno ; alquil (C₁-C₈)sulfonilo; halógenoalquil(C₁-C₈)-sulfonilo que tiene de 1 a 5 átomos de halógeno ; alquil(C₁-C₈)-aminosulfamoilo ; dialquil(C₁-C₈)-aminosulfamoilo ; (alcoxi(C₁-C₈)-imino)-alquilo(C₁-C₈) ; (alqueniloxi(C₁-C₈)-imino)-alquilo(C₁-C₈) ; (alquiniloxi(C₁-C₈)-imino)-alquilo(C₁-C₈) ; 2-

oxopirrolidin-1-ilo ; alquil(C₁-C₆)-benciloxiimino ; alcoxialquilo(C₁-C₆) ;
halógenoalcoxialquilo(C₁-C₆) que tiene de 1 a 5 átomos de halógeno ; benciloxi;
bencilsulfanilo; bencilamino; ariloxi ; arilsulfanilo o arilamino.

- 5 Cualquiera de los compuestos conforme a la invención puede existir en forma de uno o más estereoisómeros dependiendo del número de unidades estereógenas (como se define por las reglas de la IUPAC) en el compuesto. Por lo tanto, la invención se refiere de la misma manera a todos los estereoisómeros, y a las mezclas de todos los estereoisómeros posibles, en todas las proporciones. Los estereoisómeros se pueden separar conforme a los métodos que se
10 conocen *per se* por el experto en la materia.

Conforme a la invención, se usan en general las expresiones genéricas siguientes, con los siguientes significados:

- halógeno significa: flúor, cloro, bromo o yodo;
- 15 • heteroátomo puede ser nitrógeno, oxígeno o azufre;
- cualquier grupo alquilo, alquenoilo o alquiniilo puede ser lineal o ramificado ;
- el término "arilo" significa fenilo o naftilo, sustituido opcionalmente;
- - en el caso de un grupo amino o el resto amino de cualquier grupo que comprende amino, sustituido con dos sustituyentes que pueden ser iguales o diferentes, los dos
20 sustituyentes junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos pueden formar un grupo heterociclilo, preferiblemente un grupo heterociclilo de 5- a 7 miembros, que puede estar sustituido o que puede incluir otros heteroátomos, por ejemplo un grupo morfolino o piperidinilo.

- 25 Compuestos preferidos de fórmula (I) según la invención son aquellos en los que Y representa CR⁵.

Otros compuestos preferidos de fórmula (I) según la invención son aquellos en los que Y representa N.

- 30 Otros compuestos preferidos de fórmula (I) de acuerdo con la invención son aquellos en la que T representa O.

- Otros compuestos preferidos de fórmula (I) de acuerdo con la invención son aquellos en los
35 que X¹ representa un átomo de flúor.

Otros compuestos preferidos de fórmula (I) de acuerdo con la invención son aquellos en los que X² representa un átomo de flúor.

Otros compuestos preferidos de fórmula (I) según la invención son aquellos en los que Z^1 representa un ciclopropilo sin sustituir.

Otros compuestos preferidos de fórmula (I) según la invención son aquellos en los que Z^2 y Z^3 independientemente representan un átomo de hidrógeno o un metilo.

Compuestos más preferidos de fórmula (I) según la invención son aquellos en los que Z^2 representa un átomo de hidrógeno y Z^3 representa un átomo de hidrógeno o un metilo.

Otros compuestos preferidos de fórmula (I) según la invención son aquellos en los que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 , que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno ; un átomo de halógeno; alquilo(C_1-C_8) sustituido o sin sustituir ; halogenoalquilo C_1-C_8 que comprende hasta 9 átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes; cicloalquilo(C_3-C_7) sustituido o sin sustituir ; tri(alquil (C_1-C_8))sililo; o alquilsulfanilo C_1-C_8 sustituido o sin sustituir.

Los compuestos más preferidos de fórmula (I) según la invención son aquellos en los que el sustituyente R^1 representa un átomo de halógeno ; alquilo(C_1-C_8); halogenoalquilo C_1-C_8 que comprende hasta 9 átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes; cicloalquilo (C_3-C_7); tri(alquil(C_1-C_8))sililo o halógenoalquil(C_1-C_8)sulfanilo que comprende hasta 9 átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes.

Otros compuestos más preferidos de fórmula (I) según la invención son aquellos en los que los sustituyentes R^1 y R^5 , que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de halógeno ; alquilo(C_1-C_8); halogenoalquilo C_1-C_8 que comprende hasta 9 átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes; cicloalquilo C_3-C_7 ; tri(alquil(C_1-C_8))sililo o halógenoalquil(C_1-C_8)sulfanilo que comprende hasta 9 átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes.

Las preferencias mencionadas anteriormente con respecto a los sustituyentes de los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención pueden combinarse de diversas maneras, bien individual, parcial o completamente. Estas combinaciones de características preferidas proporcionan así subclases de compuestos acordes con la invención. Los ejemplos de tales subclases de compuestos preferidos de acuerdo con la invención pueden combinar:

- características preferidas de T con características preferidas de uno o más de X^1 , X^2 , Y, Z^1 a Z^3 , y R^1 a R^5 ;
- características preferidas de X^1 con características preferidas de uno o más de T, X^2 , Y, Z^1 a Z^3 , y R^1 a R^5 ;

- características preferidas de X^2 con características preferidas de uno o más de T, X^1 , Y, Z^1 a Z^3 , y R^1 a R^5 ;
- características preferidas de Y con características preferidas de uno o más de T, X^1 , X^2 , Z^1 a Z^3 , y R^1 a R^5 ;
- 5 - características preferidas de Z^1 con características preferidas de uno o más de T, X^1 , X^2 , Y, Z^2 , Z^3 , y R^1 a R^5 ;
- características preferidas de Z^2 con características preferidas de uno o más de T, X^1 , X^2 , Y, Z^1 , Z^3 , y R^1 a R^5 ;
- características preferidas de Z^3 con características preferidas de uno o más de T, X^1 , X^2 , Y, Z^1 , Z^2 , y R^1 a R^5 ;
- 10 - características preferidas de R^1 con características preferidas de uno o más de T, X^1 , X^2 , Y, Z^1 a Z^3 , y R^2 a R^5 ;
- características preferidas de R^2 con características preferidas de uno o más de T, X^1 , X^2 , Y, Z^1 a Z^3 , R^1 , y R^3 a R^5 ;
- 15 - características preferidas de R^3 con características preferidas de uno o más de T, X^1 , X^2 , Y, Z^1 a Z^3 , R^1 , R^2 , R^4 , y R^5 ;
- características preferidas de R^4 con características preferidas de uno o más de T, X^1 , X^2 , Y, Z^1 a Z^3 , R^1 a R^3 , y R^5 ;
- características preferidas de R^5 con características preferidas de uno o más de T, X^1 , X^2 , Y, Z^1 a Z^3 , y R^1 a R^4 ;
- 20

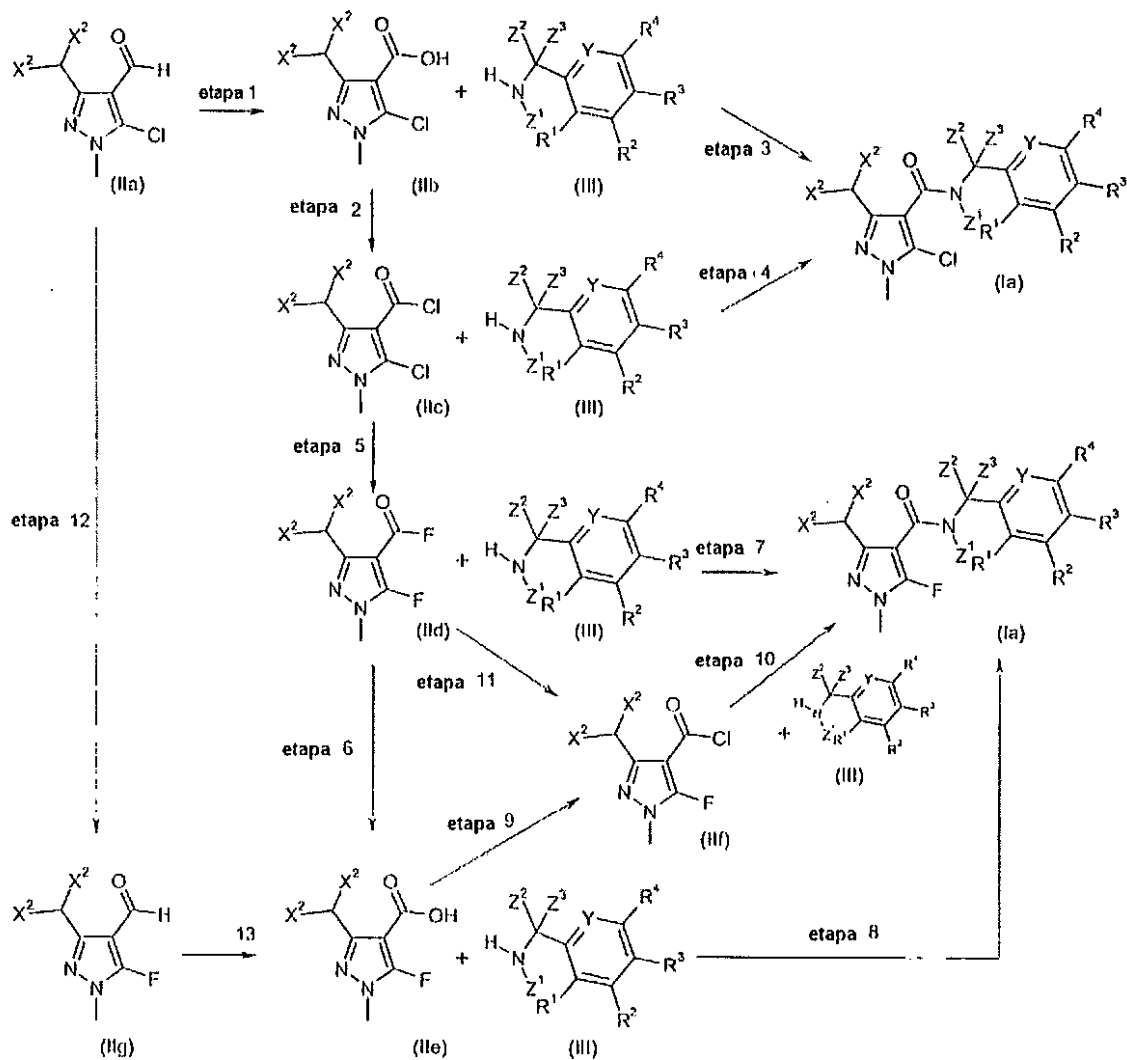
En estas combinaciones de características preferidas de los sustituyentes de los compuestos según la invención, dichas características preferidas pueden también seleccionarse entre las características más preferidas de cada uno de T, X^1 , X^2 , Y, Z^1 a Z^3 , y R^1 a R^5 ; para formar subclases aún más preferidas de compuestos de acuerdo con la invención.

25

La presente invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula (I).

Así, de acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un procedimiento P1 para la preparación del compuesto de fórmula (Ia) como se define en la presente memoria para el que T representa un átomo de oxígeno, como se ilustra en el siguiente esquema de reacción :

30



Proceso P1

en donde

$Z^1, Z^2, Z^3, R^1, R^2, R^3, R^4, Y$ y X^2 son como se definen en la presente memoria ;

5

Se conoce el 5-cloro-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carbaldehído de la solicitud de patente WO-2004014138 (ejemplo de referencia 35).

10

Se conocen N-ciclopropilaminas de fórmula (solicitudes de patente WO-2008/037789, WO-2007/087906, WO-2006/120224 y WO-2009/016218) o se pueden preparar por métodos conocidos

La etapa 1 y 13 del procedimiento P1 se realiza en presencia de un oxidante y, si es apropiado, en presencia de un disolvente.

Las etapas 2 y 9 del procedimiento P1 se realizan en presencia de un haluro de ácido y, si es apropiado, en presencia de un disolvente.

Las etapas 4, 7 y 10 del procedimiento P1 se realizan en presencia de un ligante ácido y, si es apropiado, en presencia de un disolvente.

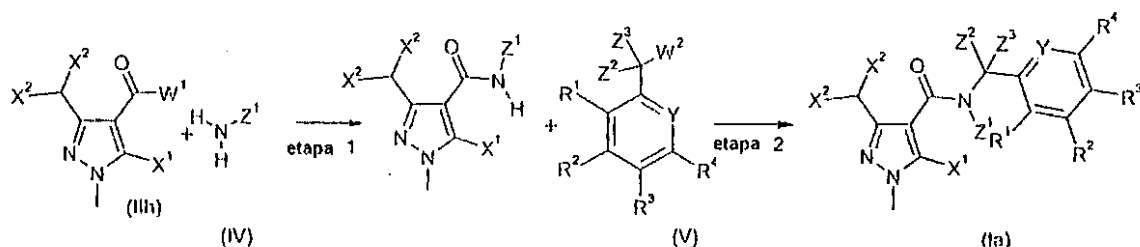
- 5 Las etapas 3 y 8 del procedimiento P1 se realizan en presencia de un agente de condensación y, si es apropiado, en presencia de un disolvente.

Las etapas 5 y 12 del procedimiento P1 se realizan en presencia de un agente de fluoración y, si es apropiado, en presencia de un disolvente.

- 10 La etapa 11 del procedimiento P1 se realiza en presencia de un agente de cloración y un ácido de Lewis y, si es apropiado, en presencia de un disolvente.

De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un procedimiento P2 para la preparación del compuesto de fórmula (Ia) como se define en la presente memoria para el que T representa un átomo de oxígeno, como se ilustra en el siguiente esquema de reacción :

15



Procedimiento P2

en donde

Z^1 , Z^2 , Z^3 , Y, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , X^1 y X^2 son como se definen en la presente memoria ;

- 20 W^1 representa un átomo de halógeno o un hidroxilo ;

W^2 representa un halógeno o un grupo saliente tal como un grupo tosilato, mesilato o triflato.

Los derivados de pirazoles de fórmula (IIh) pueden prepararse según el procedimiento P1.

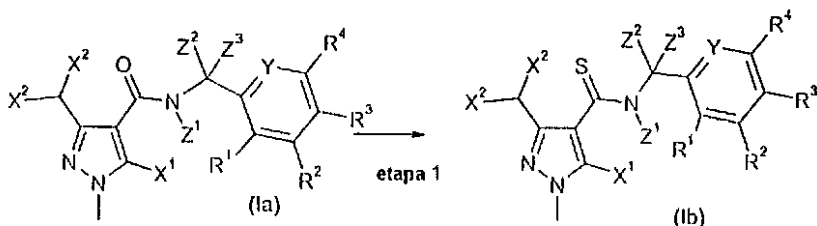
- 25 Las N-ciclopropilaminas de fórmula (IV) y los derivados de metileno de fórmula (V) son conocidos o se pueden preparar por métodos conocidos.

La etapa 1 del procedimiento P2 se realiza en presencia de un ligante ácido o un agente de condensación y, si es apropiado, en presencia de un disolvente.

- 30 La etapa 2 y del procedimiento P2 se realiza en presencia de un disolvente y, si es apropiado, en presencia de un ligante ácido.

De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un procedimiento P3 para la preparación del compuesto de fórmula (Ib) como se define en la

presente memoria para el que T representa un átomo de azufre, como se ilustra en el siguiente esquema de reacción :



Procedimiento P3

5 en donde

$Z^1, Z^2, Z^3, Y, R^1, R^2, R^3, R^4, X^1$ y X^2 son como se definen en la presente memoria ;

La etapa 1 del procedimiento P3 se realiza en presencia de un agente de tionación y si es apropiado en presencia de un ligante ácido y si es apropiado en presencia de un disolvente.

10 Los oxidantes adecuados para llevar a cabo la etapa 1 o 13 del procedimiento P1 según la invención son en cada caso todos los oxidantes orgánicos o inorgánicos que son habituales para tales reacciones. Se da preferencia al uso de permanganato de benciltrietilamonio; bromo; cloro; ácido m-cloroperbenzoico; ácido crómico; óxido de cromo (VI); peróxido de hidrógeno; peróxido de hidrógeno-trifluoruro de boro; peróxido de hidrógeno-urea; 2-hidroxiperoxihexafluoro-2-propanol; iodo; catalizador de oxígeno-platino, ácido perbenzoico;

15 nitrato peroxiacetílico; permanganato potásico; rutenato potásico; dicromato de piridinio; óxido de rutenio (VIII); óxido de plata (I); óxido de plata (II); nitrito de plata; clorito de sodio; hipoclorito de sodio; 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxil.

20 Los haluros de ácido adecuados para llevar a cabo las etapas 2 y 9 del procedimiento P1 según la invención son en cada caso todos los haluros de ácido orgánicos o inorgánicos que son habituales para tales reacciones. Se da preferencia particularmente al uso de fosgeno, tricloruro de fósforo, pentacloruro de fósforo, óxido tricloruro de fósforo; cloruro de tionilo; o tetracloruro de carbono-trifenilfosfina.

25

Los ligantes ácidos adecuados para llevar a cabo las etapas 4, 7 y 10 del procedimiento P1, etapas 1 y 2 del procedimiento P2 y procedimiento P3 según la invención son en cada caso todas las bases orgánicas e inorgánicas que son habituales para tales reacciones. Se da preferencia a la utilización de metales alcalinotérreos, hidruros de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinos o alcóxidos de metales alcalinos, tales como hidróxido de sodio, hidruro de sodio, hidróxido de calcio, hidróxido de potasio, terc-butóxido de potasio u otro hidróxido de amonio, carbonatos de metales alcalinos, tales como carbonato sódico, carbonato de potasio, bicarbonato de potasio, bicarbonato sódico, acetatos de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos, tales como acetato de sodio, acetato de potasio, acetato de calcio y también

30

aminas terciarias, tal como trimetilamina, trietilamina, tributilamina, N,N-dimetilanilina, diisopropil-etilamina, piridina, metiletilpiridina, metilimidazol, N-metilpiperidina, N,N-dimetilaminopiridina, diazabicyclooctano (DABCO), diazabicyclononeno (DBN) o diazabicycloundeceno (DBU).

- 5 También es posible operar en ausencia de un agente ligante o emplear un exceso de componente amino, de manera que actúe simultáneamente como agente aglutinante ácido.

Agentes de condensación adecuados para llevar a cabo las etapas 3 y 8 del procedimiento P1 y la etapa 1 del procedimiento P2 según la invención son en cada caso todos los agentes de condensación que son habituales para tales reacciones. Se da preferencia al uso de carodiimidias, tales como N,N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC) u otros agentes de condensación habituales, particularmente pentóxido de fósforo, ácido polifosfórico, N,N'-carbonildiimidazol, 2-etoxi-N-etoxicarbonil-1,2-dihidroquinolina (EEDQ), trietilfosfina/tetraclorometano o bromo-tripirrolidinofosfonio-hexafluorofosfato.

15 Agentes de fluoración adecuados para llevar a cabo la etapa 5 o 12 del procedimiento P1 según la invención son en cada caso todos los agentes de fluoración que son habituales para tales reacciones. Se da preferencia al uso de fluoruro de cesio; fluoruro de potasio; fluoruro de potasio-difluoruro de calcio; fluoruro de tetrabutilamonio.

20 Los agentes de cloración adecuados para llevar a cabo la etapa 11 del procedimiento P1 según la invención son en cada caso todos los agentes de cloración que son habituales para tales reacciones (WO-2007062776). Se da preferencia al uso de tetraclorosilano /tricloruro de aluminio, tricloruro de aluminio.

25 Los agentes de tionación adecuados para llevar a cabo el procedimiento P3 según la invención pueden ser azufre (S), ácido sulfhídrico (H₂S), sulfuro de sodio (Na₂S), hidrosulfuro de sodio (NaHS), trisulfuro de boro (B₂S₃), sulfuro de bis (dietilaluminio) ((AlEt₂)₂S), sulfuro de amonio ((NH₄)₂S), pentasulfuro fosforoso (P₂S₅), reactivo de Lawesson (2,4-disulfuro de 2,4-bis(4-metoxifenil)-1,2,3,4-ditiadifosfenato) o un agente de tionación soportado por un polímero tal como se describe en J.Chem.Soc. Perkin 1, (2001), 358.

35 Los disolventes adecuados para llevar a cabo las etapas 1 a 13 del procedimiento P1, las etapas 1 y 2 del procedimiento P2 y el procedimiento P3 según la invención son en cada caso todos los disolventes orgánicos inertes habituales. Se da preferencia al uso opcional de hidrocarburos halogenados alifáticos, alicíclicos o aromáticos, tales como éter de petróleo, hexano, heptano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno, xileno o decalina; clorobenceno, diclorobenceno, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, dicloroetano

o tricloroetano; éteres, tales como dietiléter, ciclopentil metiléter, diisopropiléter, metil t-butiléter, metil t-amiléter, dioxano, tetrahidrofurano, 2-metil tetrahidrofurano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano o anisol; nitrilos, tales como acetonitrilo, propionitrilo, n- o i-butironitrilo o benzonitrilo; amidas, tales como N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilformanilida, N-metilpirrolidona o triamida hexametilfosfórica; ésteres, tales como acetato de metilo o acetato de etilo, sulfóxidos, tales como sulfóxido de dimetilo o sulfonas, tales como sulfolano.

Cuando se llevan a cabo las etapas 1 a 13 del procedimiento P1 y las etapas 1 y 2 del procedimiento P2 según la invención, las temperaturas de reacción pueden variar independientemente dentro de un intervalo relativamente amplio. Generalmente, los procedimientos según la invención se realizan a temperaturas entre 0°C y 160°C, preferentemente entre 10°C y 120°C. Una forma de controlar la temperatura en los procedimientos de acuerdo con la invención es usar tecnología de microondas.

Las etapas 1 a 13 del procedimiento P1 y las etapas 1 y 2 del procedimiento P2 según la invención se realizan generalmente independientemente a presión atmosférica. Sin embargo, en cada caso, es también posible trabajar a presión elevada o reducida.

Cuando se lleva a cabo la etapa 1 o 13 del procedimiento P1 según la invención, generalmente se emplea 1 mol o exceso del oxidante por mol del aldehído de fórmula (IIa) o (IIg). También es posible emplear los componentes de la reacción en otras proporciones.

Cuando se llevan a cabo las etapas 2 y 9 del procedimiento P1 de acuerdo con la invención, generalmente se emplea 1 mol o exceso del haluro de ácido por mol de ácido de fórmula (IIb) o (IIe). También es posible emplear los componentes de la reacción en otras proporciones.

Cuando se llevan a cabo las etapas 4, 7 y 10 del procedimiento P1 y la etapa 1 y 2 del procedimiento P2 según la invención, se emplea generalmente 1 mol o exceso del ligante ácido por mol del haluro de ácido de fórmula (IIc), (IId) o (IIf). También es posible emplear los componentes de la reacción en otras proporciones.

Cuando se lleva a cabo el procedimiento P3 según la invención, se emplea generalmente 1 mol o exceso del ligante ácido por mol de compuesto (Ia). También es posible emplear los componentes de la reacción en otras proporciones.

Cuando se llevan a cabo las etapas 3 y 8 del procedimiento P1 y la etapa 1 del procedimiento P2 según la invención, se emplea generalmente 1 mol o exceso del agente de condensación por mol de ácido de fórmula (IIb) y (IIe). También es posible emplear los componentes de la reacción en otras proporciones.

Cuando se lleva a cabo la etapa 5 o 12 del procedimiento P1 según la invención, se emplean generalmente 2 moles o exceso del agente de fluoración por mol de compuesto clorado de

fórmula (IIa) ó (IIc). También es posible emplear los componentes de la reacción en otras proporciones.

Cuando se lleva a cabo la etapa 11 del procedimiento P1 según la invención, se emplean generalmente 0,2 – 0,3 mol de agente de cloración por mol de fluoruro de ácido de fórmula (IIId).

5 También es posible emplear los componentes de la reacción en otras proporciones.

El tratamiento se realiza por métodos habituales. En general, se trata con agua la mezcla de reacción y se separa la fase orgánica y, después de secar, se concentra a presión reducida. Si
10 procede, el residuo restante puede liberarse por los métodos habituales, tal como la cromatografía, la recristalización o destilación, de cualquier impureza que pueda todavía estar presente.

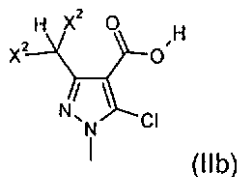
Los compuestos de acuerdo con la invención pueden prepararse según el procedimiento descrito anteriormente. Se entenderá no obstante que, en base a su conocimiento general y a
15 las publicaciones disponibles, el experto en la materia será capaz de adaptar estos procedimientos a las especificidades de cada uno de los compuestos de acuerdo con la invención que se desea sintetizar.

Todavía en un aspecto adicional, la presente invención se refiere a compuestos de fórmula (II)
20 útiles como compuestos intermedios o materiales para el procedimiento de preparación según la invención.

Así, la presente invención proporciona:

- compuestos de fórmula (IIb)

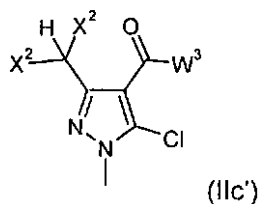
25



en la que X² representa un átomo de cloro o flúor, preferiblemente un átomo de flúor;

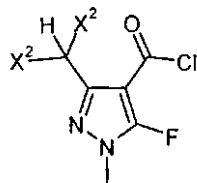
- compuestos de fórmula (IIc')

30



en la que X^2 representa un átomo de cloro o de flúor, preferiblemente un átomo de flúor y W^3 representa un átomo de halógeno, preferiblemente un átomo de cloro;

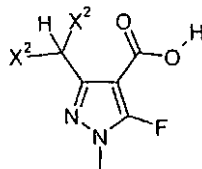
- compuestos de fórmula (IIId)



(IIId)

en la que X^2 representa un átomo de cloro o flúor, preferiblemente un átomo de flúor;

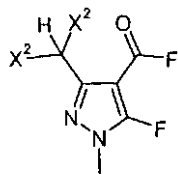
- compuestos de fórmula (IIe)



(IIe)

en la que X^2 representa un átomo de cloro o flúor, preferiblemente un átomo de flúor.

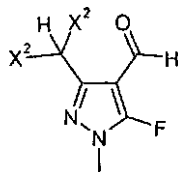
- compuestos de fórmula (IIIf)



(IIIf)

en la que X^2 representa un átomo de cloro o flúor, preferiblemente un átomo de flúor.

- compuestos de fórmula (IIg)



(IIg)

en la que X^2 representa un átomo de cloro o flúor, preferiblemente un átomo de flúor.

En otro aspecto, la presente invención también se refiere a una composición, particularmente una composición fungicida que comprende una cantidad eficaz y no fitotóxica de un compuesto activo de fórmula (I).

5 La expresión "cantidad eficaz y no fitotóxica" significa una cantidad de composición según la invención que es suficiente para controlar o destruir los hongos y/o insectos y/o nematodos y/o malas hierbas presentes o capaces de aparecer en o alrededor de los cultivos y que no implica ningún síntoma apreciable de fitotoxicidad para dichos cultivos. Tal cantidad puede variar dentro de un amplio intervalo dependiendo del objetivo, particularmente los hongos que se
10 tengan que combatir, el tipo de cultivo, las condiciones climáticas y los compuestos incluidos en la composición según la invención. Esta cantidad se puede determinar mediante ensayos de campo sistemáticos, que están dentro de las capacidades de una persona experta en la materia.

15 Por lo tanto, según la invención, se provee una composición, particularmente una composición fungicida que comprende, como ingrediente activo, una cantidad eficaz de un compuesto de fórmula (I) tal como se define en la presente memoria y un soporte, vehículo o carga aceptable desde el punto de vista agrícola.

20 Según la presente invención, el término "soporte" indica un compuesto orgánico o inorgánico, natural o sintético, con el que se combina o asocia el compuesto de fórmula (I) para hacerlo más fácilmente aplicable, fundamentalmente sobre las partes de la planta. Así, este soporte es generalmente inerte y debería ser aceptable desde el punto de vista agrícola. El soporte puede ser un sólido o un líquido. Los ejemplos de soportes adecuados incluyen arcillas, silicatos
25 naturales o sintéticos, sílice, resinas, ceras, fertilizantes sólidos, agua, alcoholes, en particular butanol, disolventes orgánicos, aceites minerales y vegetales y derivados de los mismos. También se pueden utilizar mezclas de tales soportes.

La composición de acuerdo con la invención puede comprender también componentes
30 adicionales. En particular, la composición puede comprender además un tensioactivo. El tensioactivo puede ser un emulsionante, un agente de dispersión o un agente humectante de tipo iónico o no iónico o una mezcla de dichos tensioactivos. Se puede hacer mención, por ejemplo, a sales de ácido poliacrílico, sales de ácido lignosulfónico, sales de ácido fenolsulfónico o naftalensulfónico, policondensados de óxido de etileno con alcoholes grasos o
35 ácidos grasos o aminas grasas, fenoles sustituidos (en particular alquifenoles o arilfenoles), sales de ésteres del ácido sulfosuccínico, derivados de taurina (en particular tauratos de alquilo), ésteres fosfóricos de alcoholes o fenoles polietoxilados, ésteres de ácidos grasos de polioles y derivados de los compuestos anteriores que comprenden funciones sulfato, sulfonato

y fosfato. La presencia de al menos un tensioactivo es por lo general esencial cuando el compuesto activo y/o el soporte inerte son insolubles en agua, y cuando el agente vector para la aplicación es agua. Preferiblemente, el contenido en tensioactivo puede estar comprendido entre 5% y 40% en peso de la composición.

5

Opcionalmente, también se pueden incluir otros componentes, por ej., coloides protectores, adhesivos, espesantes, agentes tixotrópicos, agentes de penetración, estabilizantes, agentes secuestrantes. De manera más general, los compuestos activos se pueden combinar con cualquier aditivo sólido o líquido, que cumpla con las técnicas de formulación usuales.

10

En general, la composición de acuerdo con la invención puede contener de 0,05 a 99% en peso de compuesto activo, preferiblemente, de 10 a 70% en peso.

15

Las composiciones de acuerdo con la invención se pueden utilizar en diversas formas, tales como: dispensador de aerosol, suspensión en cápsulas, concentrado para fumigación en frío, polvo de espolvoreo, concentrado emulsionable, emulsión de aceite en agua, emulsión de agua en aceite, granulados encapsulados, granulados finos, concentrado fluido para el tratamiento de semillas, gas (a presión), producto generador de gas, granulados, concentrado para fumigación en caliente, macrogranulados, microgranulados, polvo dispersable en aceite, concentrado fluido miscible en aceite, líquido miscible en aceite, pasta, bastoncillos vegetales, polvo para tratamiento de semillas en seco, semillas recubiertas de pesticida, concentrado soluble, polvo soluble, disolución para el tratamiento de semillas, concentrado en suspensión (concentrado fluido), líquido en volumen ultrabajo (vub), suspensión en volumen ultrabajo (vub), granulado o comprimidos dispersables en agua, polvo dispersable en agua para tratamiento en suspensión, granulados o comprimidos solubles en agua, polvo soluble en agua para el tratamiento de semillas y polvo humectable. Estas composiciones incluyen no sólo composiciones que están listas para ser aplicadas a la planta o semilla a tratar por medio de un dispositivo adecuado, tal como un dispositivo de atomización o de espolvoreo, sino también las composiciones comerciales concentradas que han de diluirse antes de la aplicación al cultivo.

30

Los compuestos de acuerdo con la invención pueden mezclarse también con una o más sustancias activas insecticidas, fungicidas, bactericidas, atrayentes, acaricidas o feromonas u otros compuestos con actividad biológica. Las mezclas así obtenidas tienen normalmente un espectro de actividad ampliado. Las mezclas con otros compuestos fungicidas son particularmente ventajosas.

35

Se pueden seleccionar ejemplos de fungicidas de mezcla asociados adecuados en las siguientes listas:

(1) Inhibidores de la biosíntesis de ergosterol, por ejemplo (1.1) aldimorf (1704-28-5), (1.2) azaconazol (60207-31-0), (1.3) bitertanol (55179-31-2), (1.4) bromuconazol (116255-48-2), (1.5) ciproconazol (113096-99-4), (1.6) diclobutrazol (75736-33-3), (1.7) difenoconazol (119446-68-3), (1.8) diniconazol (83657-24-3), (1.9) diniconazol-M (83657-18-5), (1.10) dodemorf (1593-77-7), (1.11) acetato de dodemorf (31717-87-0), (1.12) epoxiconazol (106325-08-0), (1.13) etaconazol (60207-93-4), (1.14) fenarimol (60168-88-9), (1.15) fenbuconazol (114369-43-6), (1.16) fenhexamida (126833-17-8), (1.17) fenpropidina (67306-00-7), (1.18) fenpropimorf (67306-03-0), (1.19) fluquinconazol (136426-54-5), (1.20) flurprimidol (56425-91-3), (1.21) flusilazol (85509-19-9), (1.22) flutriafol (76674-21-0), (1.23) furconazol (112839-33-5), (1.24) furconazol-cis (112839-32-4), (1.25) hexaconazol (79983-71-4), (1.26) imazalilo (60534-80-7), (1.27) sulfato de imazalilo (58594-72-2), (1.28) imibenconazol (86598-92-7), (1.29) ipconazol (125225-28-7), (1.30) metconazol (125116-23-6), (1.31) miclobutanilo (88671-89-0), (1.32) naftifina (65472-88-0), (1.33) nuarimol (63284-71-9), (1.34) oxpoconazol (174212-12-5), (1.35) paclobutrazol (76738-62-0), (1.36) pefurazoato (101903-30-4), (1.37) penconazol (66246-88-6), (1.38) piperalina (3478-94-2), (1.39) procloraz (67747-09-5), (1.40) propiconazol (60207-90-1), (1.41) protioconazol (178928-70-6), (1.42) piributicarb (88678-67-5), (1.43) pirifenox (88283-41-4), (1.44) quinconazol (103970-75-8), (1.45) simeconazol (149508-90-7), (1.46) spiroxamina (118134-30-8), (1.47) tebuconazol (107534-96-3), (1.48) terbinafina (91161-71-6), (1.49) tetraconazol (112281-77-3), (1.50) triadimefon (43121-43-3), (1.51) triadimenol (89482-17-7), (1.52) tridemorf (81412-43-3), (1.53) triflumizol (68694-11-1), (1.54) triforina (26644-46-2), (1.55) triticonazol (131983-72-7), (1.56) uniconazol (83657-22-1), (1.57) uniconazol-p (83657-17-4), (1.58) viniconazol (77174-66-4), (1.59) voriconazol (137234-62-9), (1.60) 1-(4-clorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)cicloheptanol (129586-32-9), (1.61) 1-(2,2-dimetil-2,3-dihidro-1H-inden-1-il)-1H-imidazol-5-carboxilato de metilo (111323-95-0), (1.62) N'-{5-(difluorometil)-2-metil-4-[3-(trimetilsilil)propoxi]fenil}-N-etil-N-methylimidoformamida, (1.63) N-etil-N-metil-N'-{2-metil-5-(trifluorometil)-4-[3-(trimetilsilil)propoxi]fenil}imidoformamida y (1.64) 1H-imidazol-1-carbotioato de O-[1-(4-metoxifenoxi)-3,3-dimetilbutan-2-ilo] (111226-71-2).

(2) inhibidores de la cadena respiratoria en el complejo I o II, por ejemplo (2.1) bixafen (581809-46-03), (2.2) boscalida (188425-85-6), (2.3) carboxin (5234-68-4), (2.4) diflumetorim (130339-07-0), (2.5) fenfuram (24691-80-3), (2.6) fluopiram (658066-35-4), (2.7) flutolanil (66332-96-5), (2.8) furametpir (123572-88-3), (2.9) furmeciclox (60568-05-0), (2.10) isopirazam (mezcla de racemato sin-epimérico 1RS,4SR,9RS y racemato anti-epimérico 1RS,4SR,9SR) (881685-58-1), (2.11) isopirazam (racemato anti-epimérico 1RS,4SR,9SR), (2.12) isopirazam (enantiómero anti-epimérico 1R,4S,9S), (2.13) isopirazam (enantiómero anti-epimérico 1S,4R,9R), (2.14) isopirazam (racemato sin epimérico 1RS,4SR,9RS), (2.15) isopirazam (enantiómero sin-epimérico 1R,4S,9R), (2.16) isopirazam (enantiómero sin-epimérico 1S,4R,9S), (2.17) mepronil (55814-41-0), (2.18) oxicarboxina (5259-88-1), (2.19) penflufen (494793-67-8), (2.20)

pentipirad (183675-82-3), (2.21) sedaxano (874967-67-6), (2.22) tifulamida (130000-40-7),
 (2.23) 1-metil-N-[2-(1,1,2,2-tetrafluoroetoxi)fenil]-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-4-carboxamida,
 (2.24) fluxapiraxad (907204-31-3), (2.25) 3-(difluorometil)-1-metil-N-[2-(1,1,2,2-
 tetrafluoroetoxi)fenil]-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.26) 3-(difluorometil)-N-[4-fluoro-2-
 5 (1,1,2,3,3,3-hexafluoropropoxi)fenil]-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.27) N-[1-(2,4-
 diclorofenil)-1-metoxipropan-2-il]-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida y sus sales.

(3) inhibidores de la cadena respiratoria en el complejo III, por ejemplo (3.1) amisulbrom
 (348635-87-0), (3.2) azoxistrobina (131860-33-8), (3.3) ciazofamida (120116-88-3), (3.4)
 10 dimoxistrobina (141600-52-4), (3.5) enestroburin (238410-11-2) (conocida de la solicitud de
 patente WO 2004/058723), (3.6) famoxadona (131807-57-3) (conocida de la solicitud de
 patente WO 2004/058723), (3.7) fenamidona (161326-34-7) (conocida de la solicitud de
 patente WO 2004/058723), (3.8) fluoxastrobina (361377-29-9) (conocida de la solicitud de
 patente WO 2004/058723), (3.9) kresoxim-metilo (143390-89-0) (conocida de la solicitud de
 15 patente WO 2004/058723), (3.10) metominostrobin (133408-50-1) (conocida de la solicitud de
 patente WO 2004/058723), (3.11) orisastrobina (189892-69-1) (conocida de la solicitud de
 patente WO 2004/058723), (3.12) picoxistrobina (117428-22-5) (conocida de la solicitud de
 patente WO 2004/058723), (3.13) piraclostrobina (175013-18-0) (conocida de la solicitud de
 patente WO 2004/058723), (3.14) pirametostrobin (915410-70-7) (conocida de la solicitud de
 20 patente WO 2004/058723), (3.15) piraoxistrobina (862588-11-2) (conocida de la solicitud de
 patente WO 2004/058723), (3.16) piribencarb (799247-52-2) (conocida de la solicitud de
 patente WO 2004/058723), (3.17) trifloxistrobina (141517-21-7) (conocida de la solicitud de
 patente WO 2004/058723), (3.18) (2E)-2-{2-[[6-(3-cloro-2-metilfenoxi)-5-fluoropirimidin-4-
 il]oxi]fenil}-2-(metoxiimino)-N-metiletanamida (conocida de la solicitud de patente WO
 25 2004/058723), (3.19) (2E)-2-(metoxiimino)-N-metil-2-{2-[[(((1E)-1-[3-
 (trifluorometil)fenil]etiliden)amino)oxi]metil]fenil]etanamida (conocida de la solicitud de patente
 WO 2004/058723) y sus sales, (3.20) (2E)-2-(metoxiimino)-N-metil-2-{2-[[((E)-1-[3-
 (trifluorometil)fenil]etoxi]imino)metil]fenil]etanamida (158169-73-4), (3.21) (2E)-2-{2-[[(((1E)-1-
 (3-[[((E)-1-fluoro-2-feniletetil]oxi)fenil]etiliden)amino)oxi]metil]fenil}-2-(metoxiimino)-N-
 30 metiletanamida (326896-28-0), (3.22) (2E)-2-{2-[[(((2E,3E)-4-(2,6-diclorofenil)but-3-en-2-
 iliden)amino)oxi]metil]fenil}-2-(metoxiimino)-N-metiletanamida, (3.23) 2-cloro-N-(1,1,3-trimetil-
 2,3-dihidro-1H-inden-4-il)piridin-3-carboxamida (119899-14-8), (3.24) 5-metoxi-2-metil-4-(2-
 [[(((1E)-1-[3-(trifluorometil)fenil]etiliden)amino)oxi]metil]fenil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-ona,
 (3.25) (2E)-2-{2-[[[ciclopropil[(4-metoxifenil)imino]metil]sulfanil]metil]fenil}-3-metoxiprop-2-
 35 enoato de metilo (149601-03-6), (3.26) N-(3-etil-3,5,5-trimetilciclohexil)-3-(formilamino)-2-
 hidroxibenzamida (226551-21-9), (3.27) 2-{2-[[2,5-dimetilfenoxi]metil]fenil}-2-metoxi-N-
 metilacetamida (173662-97-0), (3.28) (2R)-2-{2-[[2,5-dimetilfenoxi]metil]fenil}-2-metoxi-N-
 metilacetamida (394657-24-0) y sus sales.

- (4) Inhibidores de la mitosis y división celular, por ejemplo (4.1) benomil (17804-35-2), (4.2) carbendazim (10605-21-7), (4.3) clorfenazol (3574-96-7), (4.4) dietofencarb (87130-20-9), (4.5) etaboxam (162650-77-3), (4.6) fluopicolida (239110-15-7), (4.7) fuberidazol (3878-19-1), (4.8) pencicuron (66063-05-6), (4.9) tiabendazol (148-79-8), (4.10) tiofanato-metilo (23564-05-8), (4.11) tiofanato (23564-06-9), (4.12) zoxamida (156052-68-5), (4.13) 5-cloro-7-(4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina (214706-53-3) y (4.14) 3-cloro-5-(6-cloropiridin-3-il)-6-metil-4-(2,4,6-trifluorofenil)piridazina (1002756-87-7) y sus sales.
- (5) Compuestos capaces de tener una acción multisitio, como por ejemplo (5.1) mezcla bordeaux (8011-63-0), (5.2) captafol (2425-06-1), (5.3) captan (133-06-2) (conocida de la solicitud de patente WO02/12172), (5.4) clorotalonilo (1897-45-6), (5.5) hidróxido de cobre (20427-59-2), (5.6) naftenato de cobre (1338-02-9), (5.7) óxido de cobre (1317-39-1), (5.8) oxiclورو de cobre (1332-40-7), (5.9) sulfato de cobre (2+) (7758-98-7), (5.10) diclofluanida (1085-98-9), (5.11) ditianon (3347-22-6), (5.12) dodina (2439-10-3), (5.13) dodina base libre, (5.14) ferbam (14484-64-1), (5.15) fluorofolpet (719-96-0), (5.16) folpet (133-07-3), (5.17) guazatina (108173-90-6), (5.18) acetato de guazatina, (5.19) iminocadina (13516-27-3), (5.20) albesilato de iminocadina (169202-06-6), (5.21) triacetato de iminocadina (57520-17-9), (5.22) mancozeb (53988-93-5), (5.23) mancozeb (2234562), (5.24) maneb (12427-38-2), (5.25) metiram (9006-42-2), (5.26) metiram zinc (9006-42-2), (5.27) oxina-cobre (10380-28-6), (5.28) propamidina (104-32-5), (5.29) propineb (12071-83-9), (5.30) azufre y preparaciones de azufre que incluyen polisulfuro de calcio (7704-34-9), (5.31) tiram (137-26-8), (5.32) tolilfluanida (731-27-1), (5.33) zineb (12122-67-7), (5.34) ziram (137-30-4) y sus sales.
- (6) Compuestos capaces de inducir una defensa del anfitrión, como por ejemplo (6.1) acibenzolar-S-metilo (135158-54-2), (6.2) isotianilo (224049-04-1), (6.3) probenazol (27605-76-1) y (6.4) tiadinilo (223580-51-6).
- (7) Inhibidores de la biosíntesis de los aminoácidos y/o proteínas, por ejemplo (7.1) andoprim (23951-85-1), (7.2) blasticidina-S (2079-00-7), (7.3) ciprodinilo (121552-61-2), (7.4) kasugamicina (6980-18-3), (7.5) hidrato hidrocloreto de kasugamicina (19408-46-9), (7.6) mepanipirim (110235-47-7) y (7.7) pirimetanilo (53112-28-0).
- (8) Inhibidores de la producción de ATP, por ejemplo (8.1) acetato de fentina (900-95-8), (8.2) cloruro de fentina (639-58-7), (8.3) hidróxido de fentina (76-87-9) y (8.4) siltiofam (175217-20-6).
- (9) Inhibidores de la síntesis de la pared celular, por ejemplo (9.1) bentiavalicarb (177406-68-7), (9.2) dimetomorf (110488-70-5), (9.3) flumorf (211867-47-9), (9.4) iprovalicarb (140923-17-7),

(9.5) mandipropamida (374726-62-2), (9.6) polioxinas (11113-80-7), (9.7) polioxorim (22976-86-9), (9.8) validamicin A (37248-47-8) y (9.9) valifenalato (283159-94-4; 283159-90-0).

(10) Inhibidores de la síntesis de la membrana y lípidos, por ejemplo (10.1) bifenilo (92-52-4), (10.2) cloroneb (2675-77-6), (10.3) dicloran (99-30-9), (10.4) edifenfos (17109-49-8), (10.5) etridiazol (2593-15-9), (10.6) iodocarb (55406-53-6), (10.7) iprobenfos (26087-47-8), (10.8) isoprotilano (50512-35-1), (10.9) propamocarb (25606-41-1), (10.10) hidrocloreuro de propamocarb (25606-41-1), (10.11) protiocarb (19622-08-3), (10.12) pirazofos (13457-18-6), (10.13) quintozeno (82-68-8), (10.14) tecnazeno (117-18-0) y (10.15) tolclofos-metilo (57018-04-9).

(11) Inhibidores de la biosíntesis de melanina, por ejemplo (11.1) carpropamida (104030-54-8), (11.2) diclocimet (139920-32-4), (11.3) fenoxanilo (115852-48-7), (11.4) ftalida (27355-22-2), (11.5) piroquilon (57369-32-1) y (11.6) triciclazol (41814-78-2).

(12) Inhibidores de la síntesis de ácidos nucleicos, por ejemplo (12.1) benalaxilo (71626-11-4), (12.2) benalaxilo-M (kiralaxilo) (98243-83-5), (12.3) bupirinato (41483-43-6), (12.4) clozilacon (67932-85-8), (12.5) dimetirimol (5221-53-4), (12.6) etirimol (23947-60-6), (12.7) furalaxilo (57646-30-7), (12.8) himexazol (10004-44-1), (12.9) metalaxilo (57837-19-1), (12.10) metalaxilo-M (mefenoxam) (70630-17-0), (12.11) ofurace (58810-48-3), (12.12) oxadixilo (77732-09-3) y (12.13) ácido oxolínico (14698-29-4).

(13) Inhibidores de la transducción de la señal, por ejemplo (13.1) clozolinato (84332-86-5), (13.2) fenpiclonilo (74738-17-3), (13.3) fludioxonilo (131341-86-1), (13.4) iprodiona (36734-19-7), (13.5) procimidona (32809-16-8), (13.6) quinoxifen (124495-18-7) y (13.7) vinclozolina (50471-44-8).

(14) Compuestos capaces de actuar como desacopladores, como por ejemplo (14.1) binapacril (485-31-4), (14.2) dinocap (131-72-6), (14.3) ferimzona (89269-64-7), (14.4) fluazinam (79622-59-6) y (14.5) meptildinocap (131-72-6).

(15) Compuestos adicionales como por ejemplo (15.1) 1-(4-{4-[(5R)-5-(2,6-difluorofenil)-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-1,3-tiazol-2-il}piperidin-1-il)-2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]etanona, (15.2) 1H-imidazol-1-carboxilato de 1-(4-metoxifenoxi)-3,3-dimetilbutan-2-ilo (111227-17-9), (15.3) 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)piridina (13108-52-6), (15.4) 2,3-dibutil-6-clorotieno[2,3-d]pirimidin-4(3H)-ona (221451-58-7), (15.5) 2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-(4-{4-[(5R)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-1,3-tiazol-2-il}piperidin-1-il)etanona, (15.6) 2-butoxi-6-iodo-3-propil-4H-cromen-4-ona, (15.7) 2-fenilfenol y sales (90-43-7), (15.8)

- 3,4,5-tricloropiridin-2,6-dicarbonitrilo (17824-85-0), (15.9) 3-[5-(4-clorofenil)-2,3-dimetil-1,2-oxazolidin-3-il]piridina, (15.10) 3-cloro-5-(4-clorofenil)-4-(2,6-difluorofenil)-6-metilpiridazina, (15.11) 4-(4-clorofenil)-5-(2,6-difluorofenil)-3,6-dimetilpiridazina, (15.12) 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol, (15.13) 5-cloro-N'-fenil-N'-(prop-2-in-1-il)tiofen-2-sulfonohidrazida (134-31-6), (15.14) 5-metil-6-octil[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-amina, (15.15) ametocradin (865318-97-4), (15.16) bentiazol (21564-17-0), (15.17) betoxazina (163269-30-5), (15.18) capsimicina (70694-08-5), (15.19) carvona (99-49-0), (15.20) quinometionat (2439-01-2), (15.21) clazafenona (688046-61-9), (15.22) cufraneb (11096-18-7), (15.23) ciflufenamida (180409-60-3), (15.24) cimoxanilo (57966-95-7), (15.25) ciprosulfamida (221667-31-8), (15.26) dazomet (533-74-4), (15.27) debacarb (62732-91-6), (15.28) diclorofen (97-23-4), (15.29) diclomezina (62865-36-5), (15.30) difenzoquat (43222-48-6), (15.31) metilsulfato de difenzoquat (43222-48-6), (15.32) difenilamina (122-39-4), (15.33) ecomato, (15.34) etil (2Z)-3-amino-2-ciano-3-fenilprop-2-enoato, (15.35) flumetover (154025-04-4), (15.36) fluoroimida (41205-21-4), (15.37) flusulfamida (106917-52-6), (15.38) flutianil (304900-25-2), (15.39) fosetil-aluminio (39148-24-8), (15.40) fosetil-calcio, (15.41) fosetil-sodio (39148-16-8), (15.42) hexaclorobenceno (118-74-1), (15.43) irumamicina (81604-73-1), (15.44) metasulfocarb (66952-49-6), (15.45) isotiocianato de metilo (556-61-6), (15.46) metrafenona (220899-03-6), (15.47) mildiomicina (67527-71-3), (15.48) N-(4-clorobencilo)-3-[3-metoxi-4-(prop-2-in-1-iloxi)fenil]propanamida, (15.49) N-[(4-clorofenil)(ciano)metil]-3-[3-metoxi-4-(prop-2-in-1-iloxi)fenil]propanamida, (15.50) N-[(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)metil]-2,4-dicloropiridin-3-carboxamida, (15.51) N-[1-(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)etil]-2,4-dicloropiridin-3-carboxamida, (15.52) N-[1-(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)etil]-2-fluoro-4-iodopiridin-3-carboxamida, (15.53) N-[(E)-[(ciclopropilmetoxi)imino][6-(difluorometoxi)-2,3-difluorofenil]metil]-2-fenilacetamida, (15.54) N-[(Z)-[(ciclopropilmetoxi)imino][6-(difluorometoxi)-2,3-difluorofenil]metil]-2-fenilacetamida (221201-92-9), (15.55) natamicina (7681-93-8), (15.56) dimetilditiocarbamato de níquel (15521-65-0), (15.57) nitroal-isopropilo (10552-74-6), (15.58) N-metil-2-(1-[[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]acetil]piperidin-4-il)-N-(1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-il)-1,3-tiazol-4-carboxamida, (15.59) N-metil-2-(1-[[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]acetil]piperidin-4-il)-N-[(1R)-1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-il]-1,3-tiazol-4-carboxamida, (15.60) octilinona (26530-20-1), (15.61) oxamocarb (917242-12-7), (15.62) oxifentiin (34407-87-9), (15.63) pentaclorofenol y sales (87-86-5), (15.64) {6-[[[(1-metil-1H-tetrazol-5-il)(fenil)metiliden]amino]oxi]metil]piridin-2-il}carbamato de pentilo, (15.65) ácido fenazin-1-carboxílico, (15.66) fenotrin, (15.67) ácido fosforoso y sus sales (13598-36-2), (15.68) propamocarb-fosetilato, (15.69) propanosin-sodio (88498-02-6), (15.70) proquinazid (189278-12-4), (15.71) pirrolnitrina (1018-71-9) (conocido de la patente EP-A 1 559 320), (15.72) quinolin-8-ol (134-31-6), (15.73) sulfato de quinolin-8-ol (2:1) (134-31-6), (15.74) fenpirazamina (473798-59-3), (15.75) tebufloquin (376645-78-2), (15.76) tecloftalam (76280-91-6), (15.77) tolnifanida (304911-98-6), (15.78) triazóxido (72459-58-6), (15.79) triclamida (70193-21-4), (15.80) zarilamida (84527-51-5) y sus sales.

(16) compuestos adicionales como por ejemplo (2.27) 1-metil-3-(trifluorometil)-N-[2'-(trifluorometil)bifenil-2-il]-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.28) N-(4'-clorobifenil-2-il)-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.29) N-(2',4'-diclorobifenil-2-il)-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.30) 3-(difluorometil)-1-metil-N-[4'-(trifluorometil)bifenil-2-il]-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.31) N-(2',5'-difluorobifenil-2-il)-1-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.32) 3-(difluorometil)-1-metil-N-[4'-(prop-1-in-1-il)bifenil-2-il]-1H-pirazol-4-carboxamida (conocido de la solicitud de patente WO 2004/058723), (2.33) 5-fluoro-1,3-dimetil-N-[4'-(prop-1-in-1-il)bifenil-2-il]-1H-pirazol-4-carboxamida (conocido de la solicitud WO 2004/058723), (2.34) 2-cloro-N-[4'-(prop-1-in-1-il)bifenil-2-il]piridin-3-carboxamida (conocido de la solicitud WO 2004/058723), (2.35) 3-(difluorometil)-N-[4'-(3,3-dimetilbut-1-in-1-il)bifenil-2-il]-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida (conocido de la solicitud WO 2004/058723), (2.36) N-[4'-(3,3-dimetilbut-1-in-1-il)bifenil-2-il]-5-fluoro-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxamida (conocido de la solicitud WO 2004/058723), (2.37) 3-(difluorometil)-N-(4'-etilbifenil-2-il)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida (conocido de la solicitud WO 2004/058723), (2.38) N-(4'-etilbifenil-2-il)-5-fluoro-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxamida (conocido de la solicitud WO 2004/058723), (2.39) 2-cloro-N-(4'-etilbifenil-2-il)piridin-3-carboxamida (conocido de la solicitud WO 2004/058723), (2.40) 2-cloro-N-[4'-(3,3-dimetilbut-1-in-1-il)bifenil-2-il]piridin-3-carboxamida (conocido de la solicitud WO 2004/058723), (2.41) 4-(difluorometil)-2-metil-N-[4'-(trifluorometil)bifenil-2-il]-1,3-tiazol-5-carboxamida (conocido de la solicitud WO 2004/058723), (2.42) 5-fluoro-N-[4'-(3-hidroxi-3-metilbut-1-in-1-il)bifenil-2-il]-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxamida (conocido de la solicitud WO 2004/058723), (2.43) 2-cloro-N-[4'-(3-hidroxi-3-metilbut-1-in-1-il)bifenil-2-il]piridin-3-carboxamida (conocido de la solicitud WO 2004/058723), (2.44) 3-(difluorometil)-N-[4'-(3-metoxi-3-metilbut-1-in-1-il)bifenil-2-il]-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida (conocido de la solicitud WO 2004/058723), (2.45) 5-fluoro-N-[4'-(3-metoxi-3-metilbut-1-in-1-il)bifenil-2-il]-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxamida (conocido de la solicitud WO 2004/058723), (2.46) 2-cloro-N-[4'-(3-metoxi-3-metilbut-1-in-1-il)bifenil-2-il]piridin-3-carboxamida (conocido de la solicitud WO 2004/058723) y sus sales, (15.81) (5-bromo-2-metoxi-4-metilpiridin-3-il)(2,3,4-trimetoxi-6-metilfenil)metanona (conocido de la patente EP-A 1 559 320) y (9.10) N-[2-(4-([3-(4-clorofenil)prop-2-in-1-il]oxi)-3-metoxifenil)etil]-N2-(metilsulfonil)valinamida (220706-93-4).

La composición de acuerdo con la invención que comprende una mezcla de un compuesto de fórmula (I) con un compuesto bactericida puede ser también particularmente ventajosa. Los ejemplos de mezcla bactericidas asociados adecuados se pueden seleccionar de la siguiente lista: bronopol, diclorofeno, nitrapirina, dimetilditiocarbamato de níquel, kasugamicina, octilina, ácido furancarboxílico, oxitetraciclina, probenazol, estreptomina, tecloftalam, sulfato de cobre y otras preparaciones de cobre.

Los compuestos de fórmula (I) y la composición fungicida de acuerdo con la invención se pueden usar para combatir de forma terapéutica o preventiva los hongos fitopatógenos de las plantas o de los cultivos.

Por lo tanto, según otro aspecto de la invención, se proporciona un método para controlar, de forma terapéutica o preventiva, los hongos fitopatógenos de plantas o cultivos caracterizado porque se aplica un compuesto de fórmula (I) o una composición fungicida acorde con la invención a la semilla, a la planta, al fruto de la planta o al suelo en el que crece o en el que se desea que crezca la planta.

El método de tratamiento de acuerdo con la invención puede servir también para tratar material de propagación tal como tubérculos o rizomas, pero también semillas, plántulas o siembras de plántulas y plantas o siembras de plantas. Este método de tratamiento también puede ser útil para tratar raíces. El método de tratamiento de acuerdo con la invención también puede ser útil para tratar las partes aéreas de la planta tales como troncos, tallos o vástagos, hojas, flores y fruto de la planta en cuestión.

Entre las plantas que se pueden proteger por el método según la invención, se puede hacer mención al algodón; el lino; la vid; cultivos de frutas o vegetales tales como Rosaceae sp. (por ejemplo, fruta de pepita tal como manzanas y peras, pero también fruta de hueso tal como albaricoques, almendras y melocotones), Ribesioideae sp., Juglandaceae sp., Betulaceae sp., Anacardiaceae sp., Fagaceae sp., Moraceae sp., Oleaceae sp., Actinidaceae sp., Lauraceae sp., Musaceae sp. (por ejemplo bananeros y plataneros), Rubiaceae sp., Theaceae sp., Sterculiaceae sp., Rutaceae sp. (por ejemplo limones, naranjas y pomelos); Solanaceae sp. (por ejemplo, tomates), Liliaceae sp., Asteraceae sp. (por ejemplo, lechugas), Umbelliferae sp., Cruciferae sp., Chenopodiaceae sp., Cucurbitaceae sp., Papilionaceae sp. (por ejemplo, guisantes), Rosaceae sp. (por ejemplo, fresas); cultivos mayores tales como Graminae sp. (por ejemplo maíz, pasto o cereales tales como trigo, centeno, arroz, cebada y triticale), Asteraceae sp. (por ejemplo, girasol), Cruciferae sp. (por ejemplo, colza), Fabaceae sp. (por ejemplo, garbanzos), Papilionaceae sp. (por ejemplo, soja), Solanaceae sp. (por ejemplo, patatas), Chenopodiaceae sp. (por ejemplo, remolachas), Elaeis sp. (por ejemplo, palma de aceite); cultivos hortícolas y arbóreos; así como los homólogos genéticamente modificados de estos cultivos.

Entre las enfermedades de plantas o cultivos que pueden combatirse mediante el método conforme a la invención, se pueden mencionar:

• enfermedades por Oídio tales como:

Enfermedades por Blumeria, causadas por ejemplo por Blumeria graminis;

Enfermedades por Podosphaera, causadas por ejemplo por Podosphaera leucotricha;

Enfermedades por Sphaerotheca, causadas por ejemplo por Sphaerotheca fuliginea;

Enfermedades por *Uncinula*, provocadas por ejemplo por *Uncinula necator*;

- enfermedades por roya, tales como:

Enfermedades por *Gymnosporangium*, causadas por ejemplo por *Gymnosporangium sabinae*;

5 Enfermedades por *Hemileia*, causadas por ejemplo por *Hemileia vastatrix*;

Enfermedades por *Phakopsora*, causadas por ejemplo por *Phakopsora pachyrhizi* y *Phakopsora meibomia*;

Enfermedades por *Puccinia* causadas por ejemplo por *Puccinia recondita*, *Puccinia graminis* o *Puccinia striiformis*;

10 Enfermedades por *Uromyces* causadas por ejemplo por *Uromyces appendiculatus*;

- enfermedades por oomicetos tales como

Enfermedades por *Albugo*, producidas por ejemplo por *Albugo candida*;

Enfermedades por *Bremia* causadas por ejemplo por *Bremia lactucae*;

15 Enfermedades por *Peronospora*, producidas por ejemplo por *Peronospora pisi* y *Peronospora brassicae*;

Enfermedades por *Phytophthora* causadas por ejemplo por *Phytophthora infestans*;

Enfermedades por *Plasmopara* causadas por ejemplo por *Plasmopara viticola*;

Enfermedades por *Pseudoperonospora* causadas por ejemplo por *Pseudoperonospora humuli* y *Pseudoperonospora cubensis*;

20 Enfermedades por *Pythium*, provocadas por ejemplo por *Pythium ultimum*;

- enfermedades por manchas foliares, rojeces foliares y tizón foliar tales como:

Enfermedades por *Alternaria*, causadas por ejemplo por *Alternaria solani*;

Enfermedades por *Cercospora*, causadas por ejemplo por *Cercospora beticola*;

Enfermedades por *Cladosporium*, causadas por ejemplo por *Cladosporium cucumerinum*;

25 Enfermedades por *Cochliobolus*, causadas por ejemplo por *Cochliobolus sativus* (en forma de conidio: *Conidiaform: Drechslera*, Sin: *Helminthosporium*) o *Cochliobolus miyabeanus*;

Enfermedades por *Colletotrichum*, causadas por ejemplo por *Colletotrichum lindemutianum*;

Enfermedades por *cicloconium*, causadas por ejemplo por *cicloconium oleaginum*;

Enfermedades por *Diaporthe*, causadas por ejemplo por *Diaporthe citri*;

30 Enfermedades por *Elsinoe*, causadas por ejemplo por *Elsinoe fawcettii*;

Enfermedades por *Gloeosporium*, causadas por ejemplo por *Gloeosporium laeticolor*;

Enfermedades por *Glomerella*, causadas por ejemplo por *Glomerella cingulata*;

Enfermedades por *Guignardia*, causadas por ejemplo por *Guignardia bidwellii*;

Enfermedades por *Leptosphaeria* causadas por ejemplo por *Leptosphaeria maculans* y

35 *Leptosphaeria nodorum*;

Enfermedades por *Magnaporthe* causadas por ejemplo por *Magnaporthe grisea*;

Enfermedades por *Mycosphaerella* causadas por ejemplo por *Mycosphaerella graminicola*, *Mycosphaerella arachidicola* y *Mycosphaerella fijiensis*;

Enfermedades por *Phaeosphaeria* causadas por ejemplo por *Phaeosphaeria nodorum*;
 Enfermedades por *Pyrenophora*, causadas por ejemplo por *Pyrenophora teres* o
Pyrenophora tritici repentis;

Enfermedades por *Ramularia*, causadas por ejemplo por *Ramularia collo-cygni* o *Ramularia*
 areola;

Enfermedades por *Rhynchosporium*, causadas por ejemplo por *Rhynchosporium secalis*;

Enfermedades por *Septoria* causadas por ejemplo por *Septoria apii* y *Septoria lycopersici*;

Enfermedades por *Typhula*, causadas por ejemplo por *Typhula incarnata*;

Enfermedades por *Venturia* causadas por ejemplo por *Venturia inaequalis*;

- enfermedades de la raíz, vaina y tallo, tales como

Enfermedades por *Corticium*, causadas por ejemplo por *Corticium graminearum*;

Enfermedades por *Fusarium*, causadas por ejemplo por *Fusarium oxysporum*;

Enfermedades por *Gaeumannomyces*, causadas por ejemplo por *Gaeumannomyces*
 graminis;

Enfermedades por *Rhizoctonia*, causadas por ejemplo por *Rhizoctonia solani*;

Enfermedades por *Sarocladium*, producidas por ejemplo por *Sarocladium oryzae*;

Enfermedades por *Sclerotium*, producidas por ejemplo por *Sclerotium oryzae*;

Enfermedades por *Tapesia*, causadas por ejemplo por *Tapesia acuformis*;

Enfermedades por *Thielaviopsis*, causadas por ejemplo por *Thielaviopsis basicola*;

- enfermedades de las espigas y panículas, que incluyen la mazorca de maíz,
 tales como

Enfermedades por *Alternaria*, causadas por ejemplo por *Alternaria spp.*;

Enfermedades por *Aspergillus*, causadas por ejemplo por *Aspergillus flavus*;

Enfermedades por *Cladosporium*, causadas por ejemplo por *Cladosporium*
 cladosporioides;

Enfermedades por *Claviceps*, producidas por ejemplo por *Claviceps purpurea*;

Enfermedades por *Fusarium*, causadas por ejemplo por *Fusarium culmorum*;

Enfermedades por *Gibberella*, causadas por ejemplo por *Gibberella zeae*;

Enfermedades por *Monographella*, causadas por ejemplo por *Monographella nivalis*;

- enfermedades por carbón y tizón, tales como:

Enfermedades por *Sphacelotheca*, producidas por ejemplo por *Sphacelotheca reiliana*;

Enfermedades por *Tilletia*, producidas por ejemplo por *Tilletia caries*;

Enfermedades por *Urocystis*, causadas por ejemplo por *Urocystis occulta*;

Enfermedades por *Ustilago*, producidas por ejemplo por *Ustilago nuda*;

- enfermedades por podredumbre y moho de la fruta tales como:

Enfermedades por *Aspergillus*, causadas por ejemplo por *Aspergillus flavus*;

Enfermedades por *Botrytis*, causadas por ejemplo por *Botrytis cinerea*;

Enfermedades por *Penicillium*, causadas por ejemplo por *Penicillium expansum* y *Penicillium purpurogenum*;

Enfermedades por *Rhizopus*, producidas por ejemplo por *Rhizopus stolonifer*

Enfermedades por *Sclerotinia*, producidas por ejemplo por *Sclerotinia sclerotiorum*;

5 Enfermedades por *Verticillium*, producidas por ejemplo por *Verticillium alboatrum*;

- enfermedades por putrefacción de las semillas y del suelo, moho, marchitamiento, roña y caída de almáciga;

Enfermedades por *Alternaria* causadas por ejemplo por *Alternaria brassicicola*;

Enfermedades por *Aphanomyces* causadas por ejemplo por *Aphanomyces euteiches*;

10 Enfermedades por *Ascochyta* causadas por ejemplo por *Ascochyta lentis*;

Enfermedades por *Aspergillus*, causadas por ejemplo por *Aspergillus flavus*;

Enfermedades por *Cladosporium*, causadas por ejemplo por *Cladosporium herbarum*;

Enfermedades por *Cochliobolus*, producidas por ejemplo por *Cochliobolus sativus*;

(En forma de conidio: *Drechslera*, *Bipolaris* Sinónimo: *Helminthosporium*);

15 Enfermedades por *Colletotrichum*, causadas por ejemplo por *Colletotrichum coccodes*;

Enfermedades por *Fusarium*, causadas por ejemplo por *Fusarium culmorum*;

Enfermedades por *Gibberella*, causadas por ejemplo por *Gibberella zeae*;

Enfermedades por *Macrophomina*, causadas por ejemplo por *Macrophomina phaseolina*;

Enfermedades por *Microdochium*, producidas por ejemplo por *Microdochium nivale*;

20 Enfermedades por *Monographella*, causadas por ejemplo por *Monographella nivalis*;

Enfermedades por *Penicillium*, producidas por ejemplo por *Penicillium expansum*;

Enfermedades por *Phoma*, causadas por ejemplo por *Phoma lingam*;

Enfermedades por *Phomopsis*, causadas por ejemplo por *Phomopsis sojae*;

Enfermedades por *Phytophthora*, provocadas por ejemplo por *Phytophthora cactorum*;

25 Enfermedades por *Pyrenophora*, causadas por ejemplo por *Pyrenophora graminea*;

Enfermedades por *Pyricularia*, causadas por ejemplo por *Pyricularia oryzae*;

Enfermedades por *Pythium*, provocadas por ejemplo por *Pythium ultimum*;

Enfermedades por *Rhizoctonia*, causadas por ejemplo por *Rhizoctonia solani*;

Enfermedades por *Rhizopus*, causadas por ejemplo por *Rhizopus oryzae*;

30 Enfermedades por *Sclerotium*, causadas por ejemplo por *Sclerotium rolfsii*;

Enfermedades por *Septoria*, causadas por ejemplo por *Septoria nodorum*;

Enfermedades por *Typhula*, causadas por ejemplo por *Typhula incarnata*;

Enfermedades por *Verticillium*, causadas por ejemplo por *Verticillium dahliae*;

- enfermedades por chancro, de la retama y puntiseco tales como:

35 Enfermedades por *Nectria*, producidas por ejemplo por *Nectria galligena*;

- enfermedades por tizón, tales como:

Enfermedades por *Monilinia*, producidas por ejemplo por *Monilinia laxa*;

- Enfermedades por Vesículas Foliares o Rizadura de las Hojas incluyendo la deformación de flores y frutos tales como:

Enfermedades por *Exobasidium*, producidas por ejemplo por *Exobasidium vexans*;

Enfermedades por *Taphrina*, producidas por ejemplo por *Taphrina deformans*;

- 5 • enfermedades de deterioro de plantas madereras, tales como

Enfermedades por yesca, producidas por ejemplo por *Phaeomoniella clamydospora*, *Phaeoacremonium aleophilum* y *Fomitiporia mediterranea*;

Enfermedades por *Ganoderma*, producidas por ejemplo por *Ganoderma boninense*;

- enfermedades de flores y semillas tales como:

- 10 Enfermedades por *Botrytis*, causadas por ejemplo por *Botrytis cinerea*;

- enfermedades de Tubérculos, tales como:

Enfermedades por *Rhizoctonia*, causadas por ejemplo por *Rhizoctonia solani*;

enfermedades por *Helminthosporium*, producidas por ejemplo por *Helminthosporium solani*;

- enfermedades por hernia de las raíces de las crucíferas, tales como

- 15 Enfermedades por *Plasmodiophora*, producidas por ejemplo por *Plasmodiophora brassicae*;

- enfermedades causadas por organismos bacterianos, tales como:

Especies de *Xanthomonas*, por ejemplo *Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*;

especies de *Pseudomonas*, por ejemplo *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*;

especies de *Erwinia*, por ejemplo *Erwinia amylovora*.

20

La composición fungicida de acuerdo con la invención también se puede usar contra enfermedades micóticas que pueden desarrollarse sobre maderas o en el interior de las mismas. El término "madera" significa todos los tipos de especies de madera y todos los tipos de labores de esta madera destinados a la construcción, por ejemplo, madera maciza, madera de alta densidad, madera laminada y contrachapado. El método para tratar la madera según la invención consiste principalmente en ponerla en contacto con uno o más compuestos según la invención, o con una composición según la invención; esto incluye por ejemplo, la aplicación directa, la pulverización, la inmersión, la inyección o cualquier otro medio adecuado.

25

- 30 La dosis de compuesto activo aplicada normalmente en los métodos de tratamiento de acuerdo con la invención está comprendida general y ventajosamente entre 1×10^{-3} y 8×10^{-2} g/m² (10 y 800 g/ha), preferiblemente, entre 5×10^{-3} y 3×10^{-2} g/m² (50 y 300 g/ha) para aplicaciones en tratamiento de las hojas. La dosis de sustancia activa aplicada es general y ventajosamente de 2 a 200 g por 100 kg de semillas, preferiblemente de 3 a 150 g por 100 kg de semillas en el
- 35 caso del tratamiento de semillas.

Se entiende claramente que las dosis indicadas en la presente memoria se proporcionan como ejemplos ilustrativos del método de acuerdo con la invención. Un experto en la materia sabrá

cómo adaptar la dosis de aplicación, en particular según la naturaleza de la planta o del cultivo a tratar.

Además, las combinaciones y composiciones según la invención se pueden usar también para reducir el contenido de micotoxinas en plantas y el material vegetal recolectado y por lo tanto en alimentos y pienso para animales hechos con los mismos.

Pueden especificarse especialmente pero no exclusivamente las micotoxinas siguientes:

Deoxinivalenol (DON), Nivalenol, 15-Ac-DON, 3-Ac-DON, Toxinas T2 y HT2, Fumonisin, Zearalenona Moniliformina, Fusarina, Diacetoxiscirpenol (DAS), Beauvericina, Enniatina, Fusaroproliferina, Fusarenol, Ocratoxinas, Patulina, Ergot Alcaloides y Aflatoxinas, que son producidas, por ejemplo, por las enfermedades fúngicas siguientes: *Fusarium* espec., como *Fusarium acuminatum*, *F. avenaceum*, *F. crookwellense*, *F. culmorum*, *F. graminearum* (*Gibberella zeae*), *F. equiseti*, *F. fujikuroi*, *F. musarum*, *F. oxysporum*, *F. proliferatum*, *F. poae*, *F. pseudograminearum*, *F. sambucinum*, *F. scirpi*, *F. semitectum*, *F. solani*, *F. sporotrichoides*, *F. langsethiae*, *F. subglutinans*, *F. tricinctum*, *F. verticillioides* y otros, y también por *Aspergillus* espec., *Penicillium* espec., *Claviceps purpurea*, *Stachybotrys* espec. y otros.

La presente invención se refiere por lo tanto al uso de compuestos de fórmula (I) como se describe en la presente memoria para la reducción de micotoxinas en plantas y partes de plantas, y a métodos para combatir hongos que producen fitopatógenos y micotoxinas caracterizado en que los compuestos de fórmula (I) como se describe en la presente memoria se aplican a estos hongos y/o a su hábitat.

La presente invención se refiere por tanto al uso de compuestos de fórmula (I) como se describen en la presente memoria como insecticida, y/o nematocida.

El método de tratamiento según la invención puede utilizarse en el tratamiento de organismos modificados genéticamente (GMO), por ejemplo, plantas o semillas. Las plantas modificadas genéticamente (o plantas transgénicas) son plantas en las que se ha integrado de manera estable un gen heterólogo en el genoma. La expresión "gen heterólogo" significa esencialmente un gen que se proporciona o construye fuera de la planta y que cuando se introduce en el genoma nuclear, cloroplástico o mitocondrial proporciona a la planta transformada nuevas o mejoradas propiedades agronómicas u otras propiedades mediante la expresión de una proteína o polipéptido de interés o disminuyendo o silenciando otros genes que están presentes en la planta (utilizando, por ejemplo, tecnología antisentido, tecnología de co-supresión o tecnología de interferencia de ARN – ARNi). Un gen heterólogo que está localizado en el genoma también se denomina un transgén. Un transgén que está definido por su particular localización en el genoma de la planta se denomina un evento de transformación o transgénico.

Dependiendo de la especie de planta o de la variedad de la planta cultivada, su localización y sus condiciones de crecimiento (suelos, clima, periodo de vegetación, dieta), el tratamiento según la invención también puede producir efectos superaditivos ("sinérgicos"). Así, por ejemplo, son posibles relaciones de aplicación reducidas y/o una ampliación del espectro de actividad y/o un incremento de la actividad de los compuestos y composiciones activos que pueden utilizarse según la invención, mejor crecimiento de la planta, tolerancia incrementada a temperaturas altas o bajas, tolerancia incrementada a la sequía o al agua o al contenido en sal del suelo, floración incrementada, recolección más fácil, maduración acelerada, rendimientos de cosecha mayores, frutos más grandes, mayor altura de la planta, color de la hoja más verde, floración temprana, mayor calidad y/o valor nutricional más alto de los productos cosechados, mayor concentración de azúcar en los frutos, mejor estabilidad en el almacenamiento y/o procesabilidad de los productos cosechados, lo que supera los efectos que eran de esperar.

A determinadas relaciones de aplicación, las combinaciones del compuesto activo según la invención también pueden tener un efecto reforzador en las plantas. De acuerdo con esto, también son adecuados para movilizar el sistema de defensa de la planta frente al ataque de hongos y/o microorganismos y/o virus fitopatógenos no deseados. Esta puede ser, si resulta apropiado, una de las razones de la actividad incrementada de las combinaciones según la invención, por ejemplo, frente a hongos. Debe entenderse que las sustancias que refuerzan la planta (que inducen resistencia) significan, en el presente contexto, aquellas sustancias o combinaciones de sustancias que son capaces de estimular el sistema de defensa de las plantas de manera tal que cuando se inoculan posteriormente con hongos y/o microorganismos y/o virus fitopatógenos no deseados, las plantas tratadas muestran un grado de resistencia sustancial frente a esos hongos y/o microorganismos y/o virus fitopatógenos. En el caso presente, debe entenderse que los hongos y/o microorganismos y/o virus fitopatógenos no deseados significan hongos, bacterias y virus fitopatógenos. Así, las sustancias según la invención pueden utilizarse para proteger a las plantas frente al ataque de los patógenos mencionados anteriormente en un periodo de tiempo determinado después del tratamiento. El periodo de tiempo en el que se produce la protección se extiende generalmente de 1 a 10 días, preferiblemente de 1 a 7 días, después del tratamiento de las plantas con los compuestos activos.

Las plantas y las variedades de plantas cultivadas que se tratan preferiblemente según la invención incluyen todas las plantas que tienen material genético que proporciona características particularmente ventajosas y útiles a estas plantas (ya sean obtenidas por reproducción y/o por medios biotecnológicos).

Las plantas y las variedades de plantas cultivadas que preferiblemente se tratan según la invención son resistentes frente a uno o más los estrés bióticos, es decir, dichas plantas

muestran una mejor defensa frente a plagas animales y microbianas, tales como frente a nematodos, ácaros, hongos, bacterias virus y/o viroides fitopatógenos.

5 Las plantas y las variedades de plantas cultivadas que también pueden tratarse según la invención son aquellas plantas que son resistentes a uno o más de los estrés abióticos. Las condiciones de estrés abiótico pueden incluir, por ejemplo, sequía, exposición a bajas temperaturas, exposición al calor, estrés osmótico, inundación, salinidad del suelo incrementada, exposición a minerales incrementada, exposición a ozono, exposición a mucha luz, disponibilidad limitada de nutrientes nitrogenados, disponibilidad limitada de nutrientes de 10 fósforo, falta de sombra.

Las plantas y las variedades de plantas cultivadas que también pueden tratarse según la invención, son aquellas plantas caracterizadas por unas características de rendimiento incrementadas. El rendimiento incrementado en dichas plantas puede ser el resultado, por 15 ejemplo, de una mejora de la fisiología de la planta, crecimiento y desarrollo, tal como eficacia en la utilización del agua, eficacia en la retención del agua, utilización mejorada del nitrógeno, asimilación incrementada del carbono, fotosíntesis mejorada, eficacia incrementada de la germinación y maduración acelerada. El rendimiento puede verse afectado además por una arquitectura mejorada de la planta (en condiciones de estrés y sin estrés), incluyendo, pero sin 20 limitarse a, floración temprana, control de la floración para la producción de semillas híbridas, vigor de la siembra, tamaño de la planta, número y distancia de los entrenudos, crecimiento de la raíz, tamaño de la semilla, tamaño del fruto, tamaño de la vaina, número de vainas o espigas, número de semillas por vaina o espiga, masa de semillas, relleno incrementado de las semillas, dispersión reducida de las semillas, dehiscencia reducida de la vaina y resistencia a la calda.

25 Las características de rendimiento adicionales incluyen composición de las semillas, tales como contenido en carbohidratos, contenido en proteínas, contenido en aceite y composición, valor nutricional, reducción de compuestos anti-nutricionales, procesabilidad mejorada y mejor estabilidad en el almacenamiento.

30 Las plantas que pueden tratarse según la invención son plantas híbridas que expresan la característica de heterosis o vigor del híbrido que resulta generalmente en un mayor rendimiento, vigor, salud y resistencia frente a factores de estrés biótico y abiótico. Dichas plantas se obtienen típicamente cruzando una línea parental macho estéril endogámica (la hembra parental) con otra línea parental macho fértil endogámica (el macho parental). La 35 semilla híbrida se cosecha típicamente a partir de las plantas macho estériles y se vende a los cultivadores. Las plantas macho estériles pueden producirse a veces (por ejemplo, en maíz) por castración, es decir, por la eliminación mecánica de los órganos reproductores masculinos (o flores macho) pero, típicamente, la esterilidad de los machos es el resultado de

determinantes genéticos en el genoma de la planta. En este caso, y en particular cuando la semilla es el producto deseado para ser cosechado de las plantas híbridas es típicamente útil asegurar que se ha restaurado completamente la fertilidad de los machos en las plantas híbridas. Esto puede conseguirse asegurando que los machos parentales tienen los genes de restauración de la fertilidad apropiados que son capaces de restaurar la fertilidad de los machos en las plantas híbridas que contienen los determinantes genéticos responsables de la esterilidad de los machos. Los determinantes genéticos para la esterilidad de los machos pueden estar localizados en el citoplasma. Los ejemplos de esterilidad masculina citoplásmica (CMS) se describieron, por ejemplo, en especies de Brassica (WO-1992/005251, WO-1995/009910, WO-1998/27806, WO-2005/002324, WO-2006/021972 y US 6,229,072). Sin embargo, los determinantes genéticos para la esterilidad de los machos también pueden estar localizados en el genoma nuclear. Las plantas macho estériles también pueden obtenerse mediante métodos de biotecnología de plantas tales como ingeniería genética. Un medio particularmente útil para obtener plantas macho estériles se describe en WO-1989/10396 en el que, por ejemplo, una ribonucleasa tal como barnasa se expresa selectivamente en las células del tapetum en los estambres. La fertilidad puede restaurarse entonces mediante la expresión en las células del tapetum de un inhibidor de ribonucleasa tal como barstar (por ejemplo, WO-1991/002069).

Las plantas o las variedades de plantas cultivadas (obtenidas mediante métodos de biotecnología de plantas tales como ingeniería genética) que pueden tratarse según la invención son plantas tolerantes a los herbicidas, es decir, plantas que se han hecho tolerantes a uno o más herbicidas dados. Dichas plantas pueden obtenerse mediante transformación genética, o mediante selección de plantas que contienen una mutación que proporciona dicha tolerancia a herbicidas.

Las plantas tolerantes a herbicidas son, por ejemplo, plantas tolerantes a glifosato, es decir, plantas que se han hecho tolerantes al herbicida glifosato o a las sales de éste. Las plantas pueden hacerse tolerantes a glifosato mediante diferentes medios. Por ejemplo, las plantas tolerantes a glifosato pueden obtenerse mediante la transformación de la planta con un gen que codifica la enzima 5-enolpiruvilshikimato-3-fosfato sintasa (EPSPS). Los ejemplos de dichos genes EPSPS son el gen AroA (mutante CT7) de la bacteria *Salmonella typhimurium* (Comai et al., Science (1983), 221, 370-371), el gen CP4 de la bacteria *Agrobacterium sp.* (Barry et al., Curr. Topics Plant Physiol. (1992), 7, 139-145), los genes que codifican una EPSPS de Petunia (Shah et al., Science (1986), 233, 478-481), una EPSPS de Tomate (Gasser et al., J. Biol. Chem. (1988), 263, 4280-4289), o una EPSPS de Eleusina (documento WO-2001/66704). También puede ser una EPSPS mutada como se describe, por ejemplo, en los documentos EP-A 0837944, WO-2000/066746, WO-2000/066747 o WO-2002/026995. Las plantas tolerantes a glifosato también pueden obtenerse mediante la expresión de un gen que

codifica una enzima glifosato óxido-reductasa como se describe en los documentos US 5.776.760 y US 5.463,175. Las plantas tolerantes a glifosato también pueden obtenerse mediante la expresión de un gen que codifica una enzima glifosato acetil transferasa como se describe, por ejemplo, en los documentos WO-2002/036782, WO-2003/092360, WO-
5 2005/012515 y WO-2007/024782, Las plantas tolerantes a glifosato también pueden obtenerse mediante la selección de plantas que contienen mutaciones naturales de los genes mencionados anteriormente, como se describe, por ejemplo, en los documentos WO-2001/024615 o WO-2003/013226.

Otras plantas resistentes a herbicidas son, por ejemplo, las plantas que se hacen tolerantes a
10 herbicidas mediante la inhibición de la enzima glutamina sintasa, tal como bialafos, fosfinotricon o glufosinato. Dichas plantas pueden obtenerse mediante la expresión de una enzima que destoxifica el herbicida o una enzima glutamina sintasa mutante que es resistente a la inhibición. Una de dichas enzimas destoxificantes eficaces es una enzima que codifica una fosfinotricon acetiltransferasa (tal como la proteína bar o pat de especies de *Streptomyces*).
15 Las plantas que expresan una fosfinotricon acetiltransferasa exógena se describen, por ejemplo, en los documentos US 5.561.236; US 5.648.477; US 5.646.024; US 5.273,894; US 5.637.489; US 5.276.268; US 5.739.082; US 5.908.810 y US 7.112,665.

Las plantas tolerantes a herbicidas adicionales también son plantas que se hacen tolerantes a los herbicidas mediante la inhibición de la enzima hidroxifenilpiruvatodioxigenasa (HPPD). Las
20 hidroxifenilpiruvatodioxigenasas son enzimas que catalizan la reacción en la que el para-hidroxifenilpiruvato (HPP) se transforma en homogentisato. Las plantas tolerantes a inhibidores de HPPD pueden transformarse con un gen que codifica una enzima HPPD resistente natural, o un gen que codifica una enzima HPPD mutada como se describe en WO-1996/038567, WO-1999/024585 y WO-1999/024586. La tolerancia a inhibidores de HPPD también puede
25 obtenerse mediante la transformación de plantas con genes que codifican determinadas enzimas que permiten la formación de homogentisato a pesar de la inhibición de la enzima HPPD nativa por el inhibidor de HPPD. Dichas plantas y genes se describen en WO-1999/034008 y WO-2002/36787. La tolerancia de las plantas a inhibidores de HPPD también puede mejorarse mediante la transformación de plantas con un gen que codifica una enzima
30 prefenato deshidrogenasa además de un gen que codifica una enzima tolerante a HPPD, como se describe en WO-2004/024928.

Aún más, las plantas tolerantes a herbicidas son plantas que se hacen tolerantes a inhibidores de la acetolactato sintasa (ALS). Los inhibidores de ALS conocidos incluyen, por ejemplo, los herbicidas de tipo sulfonilurea, imidazolinona, triazolopirimidinas, pirimidinilo(ti)benzoatos,
35 y/o sulfonilaminocarbonil triazolinona. Se sabe que diferentes mutaciones en la enzima ALS (también conocida como acetohidroxiácido sintasa, AHAS) confieren tolerancia a diferentes herbicidas y grupos de herbicidas, como se describe, por ejemplo, en Tranel y Wright, *Weed Science* (2002), 50, 700-712, y también en los documentos US 5.605.011, US 5.378.824, US

5.141.870 y US 5.013,659. La producción de plantas tolerantes a sulfonilurea y de plantas tolerantes a imidazolinona se describe en los documentos US 5.605.011; US 5.013,659; US 5.141.870; US 5.767.361; US 5.731.180; US 5.304,732; US 4,761.373; US 5.331.107; US 5.928.937; y US 5.378.824; y en la publicación internacional WO-1996/033270. Otras plantas tolerantes a imidazolinona se describen también, por ejemplo, en los documentos WO-2004/040012, WO-2004/106529, WO-2005/020673, WO-2005/093093, WO-2006/007373, WO-2006/015376, WO-2006/024351, y WO-2006/060634. Las plantas tolerantes a sulfonilurea y a imidazolinona adicionales también se describen, por ejemplo, en el documento WO-2007/024782,

Otras plantas tolerantes a imidazolinona y/o sulfonilurea pueden obtenerse mediante mutagénesis inducida, selección en cultivos celulares en presencia del herbicida o selección por mutación como se describe, por ejemplo para soja en el documento US 5.084.082, para arroz en WO-1997/41218, para remolacha en US 5.773.702 y WO-1999/057965, para lechuga en US 5.198.599, o para girasol en WO-2001/065922,

Las plantas o las variedades de plantas cultivadas (obtenidas mediante métodos de biotecnología de plantas tales como ingeniería genética) que también pueden tratarse según la invención son plantas transgénicas resistentes a insectos, es decir, plantas que se han hecho resistentes al ataque de determinados insectos diana. Dichas plantas pueden obtenerse mediante transformación genética, o mediante selección de plantas que contienen una mutación que proporciona dicha resistencia a insectos.

Una "planta transgénica resistente a insectos", tal y como se utiliza en la presente memoria, incluye cualquier planta que contiene al menos un transgén que comprende una secuencia codificadora que codifica:

1) una proteína cristal insecticida de *Bacillus thuringiensis* o una parte de ésta insecticida, tal como las proteínas cristal insecticidas listadas por Crickmore et al., *Microbiology and Molecular Biology Reviews* (1998), 62, 807-813, actualizado por Crickmore et al. (2005) en la nomenclatura de las toxinas de *Bacillus thuringiensis*, en línea

http://www.lifesci.sussex.ac.uk/Home/Neil_Crickmore/Bt/), o partes de éstas insecticidas, por ejemplo, las proteínas de la clase Cry de proteínas Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1F, Cry2Ab, Cry3Aa, o Cry3Bb o partes de éstas insecticidas; o

2) una proteína cristal de *Bacillus thuringiensis* o una parte de ésta que es insecticida en presencia de una segunda proteína cristal de *Bacillus thuringiensis* o una parte de ésta, tal como la toxina binaria constituida por las proteínas cristal Cry34 y Cry35 (Moellenbeck et al., *Nat. Biotechnol.* (2001), 19, 668-72; Schnepf et al., *Applied Environm. Microbiol.* (2006), 71, 1765-1774); o

3) una proteína insecticida híbrida que comprende partes de diferentes proteínas cristal insecticidas de *Bacillus thuringiensis*, tal como un híbrido de las proteínas de 1) anterior o un híbrido de las proteínas de 2) anterior, por ejemplo, la proteína Cry1A.105 producida por el maíz transgénico MON98034 (WO-2007/027777); o

4) una proteína de uno cualquiera de 1) a 3) anteriores en la que algunos aminoácidos, particularmente 1 a 10, han sido reemplazados por otro aminoácido para obtener una mayor actividad insecticida frente a especies de insecto diana, y/o para expandir la gama de especies de insectos diana afectadas, y/o debido a los cambios introducidos en el ADN codificador durante la clonación o transformación, tal como la proteína Cry3Bb1 en los maíces transgénicos MON863 o MON88017, o la proteína Cry3A en el maíz transgénico MIR604;

5) una proteína insecticida secretada de *Bacillus thuringiensis* o *Bacillus cereus*, o una parte de ésta insecticida, tal como las proteínas vegetativas insecticidas (VIP) listadas en:

http://www.lifesci.sussex.ac.uk/home/Neil_Crickmore/Bt/vip.html, por ejemplo, proteínas de la clase de proteínas VIP3Aa; o

6) una proteína secretada de *Bacillus thuringiensis* o *Bacillus cereus* que es insecticida en presencia de una segunda proteína secretada de *Bacillus thuringiensis* o *B. cereus*, tal como la toxina binaria constituida por las proteínas VIP1A y VIP2A (WO-1994/21795); o

7) una proteína insecticida híbrida que comprende partes de diferentes proteínas secretadas de *Bacillus thuringiensis* o *Bacillus cereus*, tal como un híbrido de las proteínas de 1) anterior o un híbrido de las proteínas de 2) anterior; o

8) una proteína de uno cualquiera de 1) a 3) anteriores en la que algunos aminoácidos, particularmente 1 a 10, han sido reemplazados por otro aminoácido para obtener una mayor actividad insecticida frente a especies de insecto diana, y/o para expandir la gama de especies de insectos diana afectadas, y/o debido a los cambios introducidos en el ADN codificador durante la clonación o transformación (aunque todavía codifica una proteína insecticida), tal como la proteína VIP3Aa en el algodón transgénico COT102,

Por supuesto, una planta transgénica resistente a insectos, tal y como se utiliza en la presente memoria, también incluye cualquier planta que comprende una combinación de los genes que codifican las proteínas de una cualquiera de las clases anteriores 1 a 8. En una realización, una planta resistente a insectos contiene más de un transgén que codifica una proteína de una cualquiera de las clases anteriores 1 a 8; para expandir la gama de especies de insectos diana afectadas cuando se utilizan diferentes proteínas dirigidas a diferentes especies de insectos diana, o para retardar el desarrollo de la resistencia a insectos en las plantas utilizando diferentes proteínas insecticidas para las mismas especies de insectos diana pero que tienen

un modo de acción diferente, tal como la unión a diferentes sitios de unión del receptor en el insecto.

Las plantas o las variedades de plantas cultivadas (obtenidas mediante métodos de biotecnología de plantas tal como ingeniería genética) que también pueden tratarse según la invención son tolerantes a estreses abióticos. Dichas plantas pueden obtenerse mediante transformación genética, o mediante selección de plantas que contienen una mutación que proporciona dicha resistencia al estrés. Las plantas tolerantes al estrés particularmente útiles incluyen:

- a. plantas que contienen un transgén capaz de reducir la expresión y/o la actividad del gen de la poli(ADP-ribosa)polimerasa (PARP) en las células de la planta o en la planta como se describe en los documentos WO-2000/004173 o WO-2006/045633 o PCT/EP07/004142,
- b. plantas que contienen un transgén que incrementa la tolerancia al estrés capaz de reducir la expresión y/o la actividad de los genes que codifican PARP de las plantas o de las células de las plantas, como se describe, por ejemplo, en el documento los documentos WO-2004/090140.
- c. plantas que contienen un transgén que incrementa la tolerancia al estrés que codifica una enzima funcional de la planta de la vía de síntesis del dinucleótido de nicotinamida y adenina incluyendo nicotinamidasas, nicotinato fosforribosiltransferasa, ácido nicotínico mononucleótido adenil transferasa, dinucleótido de nicotinamida y adenina sintetasa o nicotina amida fosforribosiltransferasa como se describe, por ejemplo, en los documentos WO-2006/032469 o WO-2006/133827 o PCT/EP07/002433,

Las plantas o las variedades de plantas cultivadas (obtenidas mediante métodos de biotecnología de plantas tales como ingeniería genética) que también pueden tratarse según la invención muestran una cantidad, calidad y/o estabilidad en el almacenamiento alteradas del producto cosechado y/o propiedades alteradas de los ingredientes específicos del producto cosechado tales como:

- 1) plantas transgénicas que sintetizan un almidón modificado, que presenta cambios en sus características físico-químicas, en particular en el contenido en amilosa o en la relación amilosa/amilopectina, grado de ramificación, longitud media de la cadena, distribución de la cadena lateral, comportamiento viscoso, fuerza de gelificación, tamaño del grano del almidón y/o morfología del grano del almidón, en comparación

con el almidón sintetizado en células de plantas o plantas de tipo salvaje, de manera que es más adecuado para aplicaciones especiales. nuevo

Dichas plantas transgénicas que sintetizan un almidón modificado se describen, por ejemplo, en los documentos EP 0571427, WO-1995/004826, EP 0719338, WO-1996/15248, WO-1996/19581, WO-1996/27674, WO-1997/11188, WO-1997/26362, WO-1997/32985, WO-1997/42328, WO-1997/44472, WO-1997/45545, WO-1998/27212, WO-1998/40503, WO99/58688, WO-1999/58690, WO-1999/58654, WO-2000/008184, WO-2000/008185, WO-2000/008175, WO-2000/28052, WO-2000/77229, WO-2001/12782, WO-2001/12826, WO-2002/101059, WO-2003/071860, WO-2004/056999, WO-2005/030942, WO-2005/030941, WO-2005/095632, WO-2005/095617, WO-2005/095619, WO-2005/095618, WO-2005/123927, WO-2006/018319, WO-2006/103107, WO-2006/108702, WO-2007/009823, WO-2000/22140, WO-2006/063862, WO-2006/072603, WO-2002/034923, EP 06090134.5, EP 06090228.5, EP 06090227.7, EP 07090007.1, EP 07090009.7, WO-2001/14569, WO-2002/79410, WO-2003/33540, WO-2004/078983, WO-2001/19975, WO-1995/26407, WO-1996/34968, WO-1998/20145, WO-1999/12950, WO-1999/66050, WO-1999/53072, US 6,734,341, WO-2000/11192, WO-1998/22604, WO-1998/32326, WO-2001/98509, WO-2001/98509, WO-2005/002359, US 5,824,790, US 6,013,861, WO-1994/004693, WO-1994/009144, WO-1994/11520, WO-1995/35026, WO-1997/20936.

2) plantas transgénicas que sintetizan polímeros de carbohidratos distintos del almidón o que sintetizan polímeros de carbohidratos distintos del almidón con propiedades alteradas en comparación con plantas de tipo salvaje sin modificación genética. Los ejemplos son plantas que producen polifruktosa, especialmente del tipo inulina y levano, como se describe en los documentos EP 0663956, WO-1996/001904, WO-1996/021023, WO-1998/039460, y WO-1999/024593, plantas que producen alfa-1,4-glucanos como se describe en los documentos WO-1995/031553, US 2002/031826, US 6,284,479, US 5,712,107, WO-1997/047806, WO-1997/047807, WO-1997/047808 y WO-2000/014249, plantas que producen alfa-1,4-glucanos con ramificaciones alfa-1,6, como se describe en el documento WO-2000/73422, plantas que producen alternano, como se describe en los documentos WO-2000/047727, EP 06077301.7, US 5,908,975 y EP 0728213,

3) plantas transgénicas que producen hialuronano, como se describe, por ejemplo, en los documentos WO-2006/032538, WO-2007/039314, WO-2007/039315, WO-2007/039316, JP 2006/304779, y WO-2005/012529.

Las plantas o las variedades de plantas cultivadas (que pueden obtenerse mediante métodos de biotecnología de plantas tales como ingeniería genética) que también pueden tratarse según la invención son plantas, tales como plantas de algodón, con características alteradas de la

fibra. Dichas plantas pueden obtenerse mediante transformación genética, o mediante selección de plantas que contienen una mutación que proporciona dichas características alteradas de la fibra e incluyen:

- a) Plantas, tales como plantas de algodón, que contienen una forma alterada de los genes de la celulosa sintasa como se describe en el documento WO-1998/000549
- b) Plantas, tales como plantas de algodón, que contienen una forma alterada de los ácidos nucleicos homólogos de rsw2 o rsw3 como se describe en el documento WO2004/053219
- c) Plantas, tales como plantas de algodón, que tienen una expresión incrementada de la sacarosa fosfato sintasa como se describe en el documento WO-2001/017333
- d) Plantas, tales como plantas de algodón, que tienen una expresión incrementada de la sacarosa sintasa como se describe en el documento WO02/45485
- e) Plantas, tales como plantas de algodón, en las que el control temporal de la apertura de los plasmodesmata de la célula de la fibra está alterado, por ejemplo, a través de una regulación negativa de la β -1,3-glucanasa selectiva de las fibras como se describe en el documento WO2005/017157
- f) Plantas, tales como plantas de algodón, que tienen fibras con una reactividad alterada, por ejemplo, a través de la expresión del gen de la N-acetilglucosaminatransferasa incluyendo los genes nodC y quitinsintasa como se describe en el documento WO2006/136351

Las plantas o las variedades de plantas cultivadas (que pueden obtenerse mediante métodos de biotecnología de plantas tales como ingeniería genética) que también pueden tratarse según la invención son plantas, tales como colza o plantas Brassica relacionadas, con unas características alteradas del perfil del aceite. Dichas plantas pueden obtenerse mediante transformación genética, o mediante selección de plantas que contienen una mutación que proporciona dichas características alteradas del aceite e incluyen:

- a) Plantas, tales como plantas de colza, que producen aceite que tiene un contenido alto en ácido oleico como se describe, por ejemplo, en los documentos US 5.969.169, US 5.840.946 o US 6.323,392 o US 6.063,947
- b) Plantas, tales como plantas de colza, que producen aceite que tiene un contenido bajo en ácido linolénico como se describe en los documentos US 6.270828, US 6.169.190 o US 5.965.755
- c) Plantas, tales como plantas de colza, que producen aceite que tiene un nivel bajo de ácidos grasos saturados como se describe, por ejemplo, en el documento US 5.434,283

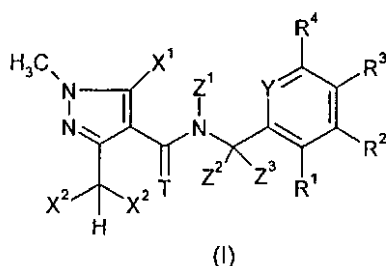
Las plantas transgénicas particularmente útiles que pueden tratarse según la invención son plantas que comprenden uno o más genes que codifican una o más toxinas, tales como las siguientes que se venden con los nombres comerciales YIELD GARD® (por ejemplo, maíz, algodón, soja), KnockOut® (por ejemplo, maíz), BiteGard® (por ejemplo, maíz), Bt-Xtra® (por ejemplo, maíz), StarLink® (por ejemplo, maíz), Bollgard® (algodón), Nucotn® (algodón), Nucotn 33B® (algodón), NatureGard® (por ejemplo, maíz), Protecta® y NewLeaf® (patata). Los ejemplos de plantas tolerantes a los herbicidas que pueden mencionarse son variedades de maíz, variedades de algodón y variedades de soja que se venden con los nombres comerciales Roundup Ready® (tolerancia a glifosato, por ejemplo maíz, algodón, soja), Liberty Link® (tolerancia a fosfinotricina, por ejemplo colza), IMI® (tolerancia a imidazolinonas) y STS® (tolerancia a sulfonilureas, por ejemplo maíz). Las plantas resistentes a herbicidas (plantas producidas de una manera convencional para la tolerancia a herbicidas) que pueden mencionarse incluyen variedades vendidas con el nombre Clearfield® (por ejemplo, maíz).

Las plantas transgénicas particularmente útiles que pueden tratarse según la invención son plantas que contienen eventos de transformación, o combinaciones de eventos de transformación, que se listan, por ejemplo, en las bases de datos de varias agencias reguladoras nacionales o regionales (véase, por ejemplo, http://gmoinfo.jrc.it/gmp_browse.aspx y <http://www.agbios.com/dbase.php>).

Los compuestos o mezclas de acuerdo con la invención también se pueden utilizar para la preparación de una composición útil para tratar en forma terapéutica o preventiva enfermedades micóticas en seres humanos o animales tales como, por ejemplo, micosis, dermatosis, tricofitosis y candidiasis o enfermedades provocadas por *Aspergillus spp.*, por ejemplo *Aspergillus fumigatus*.

Varios aspectos de la invención se ilustrarán ahora con relación a las siguientes tablas de ejemplos de compuestos y la siguiente preparación o ejemplos de eficacia.

La tabla 1 ilustra de forma no limitante ejemplos de compuestos de fórmula (I) según la invención.



En la tabla 1, $M+H$ ($Apcl^+$) se refiere al pico molecular iónico, más o menos 1 u.m.a. (unidades de masa atómica) tal como se observa en espectroscopía de masas, mediante ionización química a presión atmosférica positiva.

5 En la tabla 1, los valores $\log P$ se determinaron de acuerdo con la Directiva EEC 79/831 Anexo V.A8 por HPLC (Cromatografía Líquida de Alta Resolución) en una columna de fase inversa (C 18), usando el método descrito a continuación:

Temperatura: 40°C; Fases móviles: Acetonitrilo y ácido fórmico acuoso al 0,1%; gradiente lineal de 10% de acetonitrilo a 90% de acetonitrilo.

10 La calibración se realizó usando alcan-2-onas sin ramificar (que comprenden de 3 a 16 átomos de carbono) con valores de $\log P$ conocidos (determinación de los valores de $\log P$ por los tiempos de retención usando interpolación lineal entre dos alcanonas sucesivas). Los valores máximos de λ se determinaron usando espectros UV de 200 nm a 400 nm y los valores pico de las señales cromatográficas.

15 La Tabla 2 proporciona los datos de NMR (^1H y/o ^{13}C) de un número seleccionado de compuestos de la tabla 1.

Ejemplo	X1	X2	T	Z ¹	Z ²	Z ³	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	R ⁵	log P	Masa M+H	RMN
1	F	F	O	ciclopropilo	H	H	CF ₃	H	H	Cl	CR ⁵	H	3,8	426	Tabla 2
2	F	F	O	ciclopropilo	H	H	CF ₃	H	H	H	CR ⁵	Cl	3,46	426	Tabla 2
3	F	F	O	ciclopropilo	H	H	trimetilsililo	H	H	H	CR ⁵	H	4,36	396	Tabla 2
4	F	F	O	ciclopropilo	H	H	Br	H	H	Cl	CR ⁵	H	3,67	436	Tabla 2
5	F	F	O	ciclopropilo	H	H	CF ₃	H	H	Cl	CR ⁵	F	3,62	444	Tabla 2
6	F	F	O	ciclopropilo	H	H	propan-2-ilo	H	H	H	CR ⁵	H	3,35	366	Tabla 2
7	F	F	S	ciclopropilo	H	H	Cl	H	CF ₃	H	N		4,11	443	
8	F	F	O	ciclopropilo	H	H	I	H	H	H	CR ⁵	F	3,26	468	
9	F	F	O	ciclopropilo	H	H	I	H	H	H	CR ⁵	H	3,37	450	Tabla 2
10	F	F	O	ciclopropilo	H	H	Br	H	H	F	CR ⁵	F	3,21	438	
11	F	F	O	ciclopropilo	H	H	trimetilsililo	H	H	H	CR ⁵	F	4,31	414	Tabla 2

Ejemplo	X1	X2	T	Z ¹	Z ²	Z ³	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	R ⁵	log P	Masa M+H	RMN
12	F	F	O	ciclopropilo	H	H	CF ₃	H	H	CH ₃	CR ⁵	H	3,78	406	
13	F	F	O	ciclopropilo	H	H	etil(dimetilo) silo	H	H	H	CR ⁵	H	4,75	410	
14	F	F	O	ciclopropilo	H	H	trietilsilo	H	H	H	CR ⁵	H	5,53	438	Tabla 2
15	F	F	O	ciclopropilo	H	H	CF ₃	H	H	Cl	CR ⁵	Cl	3,89	460	
16	F	F	O	ciclopropilo	H	H	Br	H	Br	F	CR ⁵	H	3,96	498	
17	F	F	O	ciclopropilo	H	H	Br	H	CH ₃	Br	CR ⁵	H	4,19	494	
18	F	F	O	ciclopropilo	H	H	Cl	Cl	H	Cl	CR ⁵	H	4,11	426	
19	F	F	O	ciclopropilo	H	H	I	H	H	H	CR ⁵	Cl	3,58	484	
20	F	F	O	ciclopropilo	H	H	I	H	Cl	H	CR ⁵	H	3,99	484	
21	F	F	O	ciclopropilo	H	H	I	H	H	Br	CR ⁵	H	3,94	528	
22	F	F	O	ciclopropilo	H	CH ₃	I	H	H	H	CR ⁵	H	3,48	464	
22a	F	F	O	ciclopropilo	H	CH ₃	I	H	H	H	CR ⁵	H	Enantiómero (-)		

138

Ejemplo	X1	X2	T	Z ¹	Z ²	Z ³	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	R ⁵	log P	Masa M+H	RMN
22b	F	F	O	ciclopropilo	H	CH ₃	I	H	H	H	CR ⁵	H	Enantiómero (+)		
23	F	F	O	ciclopropilo	H	H	I	H	H	Cl	CR ⁵	H	3,83	484	
24	F	F	O	ciclopropilo	H	H	trimetilsililo	H	H	Cl	CR ⁵	H	4,81	430	Tabla 2
25	F	F	O	ciclopropilo	H	H	CF ₃	H	Cl	Cl	CR ⁵	H	4,34		
26	F	F	O	ciclopropilo	H	CH ₃	pentilo	H	H	H	CR ⁵	H	4.92	408	
27	F	F	O	ciclopropilo	H	H	pentilo	H	H	H	CR ⁵	Cl	5	428	Tabla 2
28	F	F	O	ciclopropilo	H	H	pentilo	H	H	H	CR ⁵	H	4.62	394	
29	F	F	O	ciclopropilo	H	H	propan-2-ilo	H	H	Cl	CR ⁵	H	4.09	400	Tabla 2
30	F	F	O	ciclopropilo	H	H	(trifluorometil)- sulfanilo	H	H	H	CR ⁵	H	3.74	424	Tabla 2
31	F	F	O	ciclopropilo	H	H	2-metilpropilo	H	Cl	H	CR ⁵	H	4,59	414	
32	F	F	O	ciclopropilo	H	H	2-metilpropilo	H	H	H	CR ⁵	Cl	4,44	414	Tabla 2
33	F	F	O	ciclopropilo	H	H	2-metilpropilo	H	H	H	CR ⁵	H	4.15	380	Tabla 2

139

Ejemplo	X1	X2	T	Z ¹	Z ²	Z ³	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	R ⁵	log P	Masa M+H	RMN
34	Cl	F	O	ciclopropilo	H	H	propan-2-ilo	H	H	H	CR ⁵	H	3,81	382	Tabla 2
35	Cl	F	O	ciclopropilo	H	H	I	H	H	H	CR ⁵	H	3,6	466	Tabla 2
36	Cl	F	O	ciclopropilo	H	H	CF ₃	H	H	Cl	CR ⁵	H	4,01%	442	Tabla 2
37	Cl	F	O	ciclopropilo	H	H	trimetilsililo	H	H	H	CR ⁵	H	4,49	412	Tabla 2
38	F	F	S	ciclopropilo	H	H	trimetilsililo	H	H	H	CR ⁵	H	4,94	412	Tabla 2
39	F	F	S	ciclopropilo	H	H	H	H	H	H	CR ⁵	H	3,44	340	Tabla 2
40	F	F	O	ciclopropilo	H	CH ₃	H	Cl	H	Cl	CR ⁵	H	4,04	406	Tabla 2
40a	F	F	O	ciclopropilo	H	CH ₃	H	Cl	H	Cl	CR ⁵	H	Enantiómero (-)		
40b	F	F	O	ciclopropilo	H	CH ₃	H	Cl	H	Cl	CR ⁵	H	Enantiómero (+)		
41	F	F	O	ciclopropilo	H	H	ciclopropilo	H	H	Cl	CR ⁵	H	3,87	398	Tabla 2
42	F	F	O	ciclopropilo	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	propan-2- iloxi	H	CR ⁵	H	4,11	422	
43	F	F	O	ciclopropilo	H	H	CF ₃	H	H	I	CR ⁵	H	4,01%	518	

OH

Ejemplo	X1	X2	T	Z ¹	Z ²	Z ³	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	R ⁵	log P	Masa M+H	RMN
44	F	F	O	ciclopropilo	H	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ -		H	H	CR ⁵	H	4.89	420	
44a	F	F	O	ciclopropilo	H	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ -		H	H	CR ⁵	H	Enantiómero (-) α _D = -0,026		
44b	F	F	O	ciclopropilo	H	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ -		H	H	CR ⁵	H	Enantiómero (+) α _D = +0,020		
45	F	F	O	ciclopropilo	H	H	I	H	H	Br	CR ⁵	F	3,8	546	
46	F	F	O	ciclopropilo	H	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	CR ⁵	H	3,8	366	Tabla 2
46a	F	F	O	ciclopropilo	H	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	CR ⁵	H	Enantiómero (-)		
46b	F	F	O	ciclopropilo	H	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	CR ⁵	H	Enantiómero (+)		
47	F	F	O	ciclopropilo	H	H	ciclopropilo	H	H	H	CR ⁵	H	3,44	364	
48	F	F	O	ciclopropilo	H	H	Etilo	H	H	H	CR ⁵	H	3,33	352	
49	F	F	O	ciclopropilo	H	H	trimetilsililo	H	H	F	CR ⁵	F	4.36	432	
50	F	F	O	ciclopropilo	H	CH ₃	-CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -		H	H	CR ⁵	H	4,59	406	
51	F	F	O	ciclopropilo	H	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	H	CR ⁵	H	4.14	392	

141

Ejemplo	X1	X2	T	Z ¹	Z ²	Z ³	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	R ⁵	log P	Masa M+H	RMN
52	F	F	O	ciclopropilo	H	H	CF ₃	H	H	Br	CR ⁵	CF ₃	3,85	470	Tabla 2
53	F	F	O	ciclopropilo	H	H	Etilo	H	CH ₃	CH ₃	CR ⁵	H	4,04	380	
54	F	F	O	ciclopropilo	H	H	ciclopropilo	H	H	F	CR ⁵	F	3,51	400	
55	Cl	F	O	ciclopropilo	H	CH ₃	CF ₃	H	H	H	CR ⁵	H	3,64	422	
56	Cl	F	O	ciclopropilo	H	H	CF ₃	H	H	H	CR ⁵	H	3,58	408	
57	Cl	F	O	ciclopropilo	H	H	Cl	H	CF ₃	H	N		3,55	443	Tabla 2
58	Cl	F	O	ciclopropilo	H	CH ₃	Cl	H	Cl	H	N		3,69	423	
59	Cl	F	O	ciclopropilo	H	H	Cl	H	Cl	H	CR ⁵	H	3,89	408	
60	Cl	F	O	ciclopropilo	H	CH ₃	H	H	fenoxi	H	CR ⁵	H	4,31	446	Tabla 2
61	F	F	O	ciclopropilo	H	H	CF ₃	H	H	H	CR ⁵	H	3,39	392	
62	F	F	O	ciclopropilo	H	CH ₃	Cl	H	Cl	H	N		3,48	407	
63	F	F	O	ciclopropilo	H	H	Cl	H	Cl	H	CR ⁵	H	3,69	392	

141

Ejemplo	X1	X2	T	Z ¹	Z ²	Z ³	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	R ⁵	log P	Masa M+H	RMN
64	F	F	O	ciclopropilo	H	H	H	fenilo	H	H	CR ⁵	H	3,78	400	
65	F	F	O	ciclopropilo	H	CH ₃	H	H	fenoxi	H	CR ⁵	H	4,14	430	
66	F	F	O	ciclopropilo	H	CH ₃	CF ₃	H	H	H	CR ⁵	H	3,42	406	
67	Cl	F	O	ciclopropilo	H	H	H	fenilo	H	H	CR ⁵	H	3,94	416	
68	F	F	O	ciclopropilo	H	H	CF ₃	H	H	F	CR ⁵	F	3,31	428	
69	F	F	O	ciclopropilo	H	Etilo	Cl	H	Cl	H	CR ⁵	H	4,2	420	Tabla 2
70	F	F	O	ciclopropilo	H	CH ₃	Cl	H	Cl	H	CR ⁵	H	3,83	406	Tabla 2
71	F	F	O	ciclopropilo	H	Etilo	H	Cl	H	Cl	CR ⁵	H	4,41		
72	F	F	O	ciclopropilo	H	CH ₃	-OCF ₂ O-		H	H	CR ⁵	H	3,58	418	
73	F	F	O	ciclopropilo	H	CH ₃	-CH ₂ C(CH ₃) ₂ -		H	t-Bu	CR ⁵	H	5,68	462	
74	F	F	O	ciclopropilo	H	-(CH ₂) ₃ -		CH ₃	H	CH ₃	CR ⁵	H	4,25	392	
75	F	F	O	ciclopropilo	H	H	Br	H	CH ₃	F	CR ⁵	H	3,73	434	

143

Ejemplo	X1	X2	T	Z ¹	Z ²	Z ³	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	R ⁵	log P	Masa M+H	RMN
76	F	F	O	ciclopropilo	H	H	terbutilo	H	H	H	CR ⁵	H	4,06	380	
77	F	F	O	ciclopropilo	H	CH ₃	H	H	fenilo-CF ₂ -	H	CR ⁵	H	4,23	464	
78	F	F	O	ciclopropilo	H	CH ₃	H	fenilo-CF ₂ -	H	H	CR ⁵	H	4,15	464	
79	F	F	O	ciclopropilo	H	H	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CR ⁵	H	3,85	386	
80	F	F	O	ciclopropilo	H	CH ₃	isopropilo	H	H	H	CR ⁵	H	3,99	380	Tabla 2
81	F	F	O	ciclopropilo	H	CH ₃	Etilo	H	H	H	CR ⁵	H	3,69	366	Tabla 2
82	F	F	O	ciclopropilo	H	H	Ciclopentilo	H	H	H	CR ⁵	H	4,2	392	Tabla 2
83	F	F	O	ciclopropilo	H	H	Br	H	H	H	CR ⁵	Cl	3,42	436	
84	F	F	O	ciclopropilo	H	H	CF ₃	H	H	H	CR ⁵	F		410	Tabla 2
85	F	F	O	ciclopropilo	H	-CH ₂ C(CH ₃) ₂ -		H	H	H	CR ⁵	H	3,87	378	
86	F	F	O	ciclopropilo	H	-CH ₂ CH ₂ O-		H	H	H	CR ⁵	H	2,84	366	
87	F	F	O	ciclopropilo	H	H	Br	-O-CH ₂ -O-		Br	CR ⁵	H	3,44	524	

hhl

Ejemplo	X1	X2	T	Z ¹	Z ²	Z ³	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	R ⁵	log P	Masa M+H	RMN
88	F	F	O	ciclopropilo	H	H	Etilo	H	H	H	CR ⁵	Etilo	4,01%	380	
89	F	F	O	ciclopropilo	H	H	Cl	H	CF ₃	H	CR ⁵	Cl	4,06	460	Tabla 2
90	F	F	O	ciclopropilo	H	CH ₃	Cl	H	CF ₃	H	N		3,71	441	Tabla 2
91	F	F	O	ciclopropilo	H	CH ₃	OCF3	H	H	H	CR ⁵	H	3,6	422	
92	F	F	O	ciclopropilo	H	H	Br	H	H	H	CR ⁵	Br	3,51	480	
93	F	F	O	ciclopropilo	H	Butil o	H	H	CF ₃	H	CR ⁵	H	4,8	448	
94	F	F	O	ciclopropilo	H	Butil o	H	H	H	H	CR ⁵	H	4,26	380	
95	F	F	O	ciclopropilo	H	CH ₃	H	H	H	H	CR ⁵	H	3,06	338	
96	F	F	O	ciclopropilo	H	CH ₃	Cl	H	H	CF ₃	CR ⁵	H	3,89	440	
97	F	F	O	ciclopropilo	H	-(CH ₂) ₃ -		H	H	H	CR ⁵	Br	3,78	442	
98	F	F	O	ciclopropilo	H	CH ₃	Br	H	H	H	CR ⁵	H	3,31	416	
99	F	F	O	ciclopropilo	H	-CH ₂ CH ₂ CMe ₂ -		H	H	H	CR ⁵	H	4,16	392	

145

Ejemplo	X1	X2	T	Z ¹	Z ²	Z ³	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	R ⁵	log P	Masa M+H	RMN
100	F	F	O	ciclopropilo	H		-CHBuCH ₂ -	H	H	H	CR ⁵	H	4,85	406	
101	F	F	O	ciclopropilo	H	CH ₃	CF ₃	H	H	Cl	CR ⁵	H	3,92	440	
102	F	F	O	ciclopropilo	H		-CH ₂ CH ₂ -	CH ₃	H	H	CR ⁵	H	3,55	364	
103	F	F	O	ciclopropilo	H	CH ₃	H	I	H	H	CR ⁵	H	3,76	464	
104	F	F	O	ciclopropilo	H	H	Cl	CF ₃	H	H	CR ⁵	H	3,64	426	
105	F	F	O	ciclopropilo	H	H	OCF ₃	H	H	H	CR ⁵	H	3,46	408	
106	F	F	O	ciclopropilo	H	CH ₃	H	Br	H	Br	CR ⁵	H	4,26	494	
107	F	F	O	ciclopropilo	H	H	Cl	H	Cl	H	CR ⁵	Cl	3,99	426	
108	F	F	O	ciclopropilo	H	H	CH ₃	H	H	H	CR ⁵	CH ₃	3,31	352	
109	F	F	O	ciclopropilo	H		-CH ₂ CH ₂ -	H	H	H	CR ⁵	Cl	3,42	384	
110	F	F	O	ciclopropilo	H	H	4-fluoro-fenoxi	H	H	H	CR ⁵	H	3,85	434	
111	F	F	O	ciclopropilo	H	H	Etilo	H	H	F	CR ⁵	F			Tabla 2

94

Ejemplo	X1	X2	T	Z ¹	Z ²	Z ³	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	R ⁵	log P	Masa M+H	RMN
112	F	F	O	ciclopropilo	H	H	2-metil-propilo	H	H	F	CR ⁵	F			Tabla 2
113	F	F	O	ciclopropilo	H	H	ciclopropilo	H	H	H	CR ⁵	Cl			Tabla 2
114	F	F	O	ciclopropilo	H	H	Etilo	H	H	F	CR ⁵	H			Tabla 2
115	F	F	O	ciclopropilo	H	H	Butilo	H	H	H	CR ⁵	Cl			Tabla 2
116	F	F	O	ciclopropilo	H	H	trimetilsililo	H	H	H	CR ⁵	Cl			Tabla 2
117	F	F	O	ciclopropilo	H	H	CF ₃	H	H	F	CR ⁵	CF3			Tabla 2
118	F	F	O	ciclopropilo	H	H	trimetilsililo	H	H	F	CR ⁵	H			Tabla 2
119	F	F	O	ciclopropilo	H	H	Butilo	H	H	Cl	CR ⁵	H			Tabla 2
120	F	F	O	ciclopropilo	H	H	2-metil-propilo	H	H	Cl	CR ⁵	H			Tabla 2
121	F	F	O	ciclopropilo	H	H	Butilo	H	H	F	CR ⁵	H			Tabla 2
122	F	F	O	ciclopropilo	H	H	2-metil-propilo	H	H	F	CR ⁵	H			Tabla 2
123	F	F	O	ciclopropilo	H	H	ciclopropilo	H	H	F	CR ⁵	H			Tabla 2

th

Ejemplo	X1	X2	T	Z ¹	Z ²	Z ³	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	R ⁵	log P	Masa M+H	RMN
124	F	F	O	ciclopropilo	H	H	Etilo	H	H	H	CR ⁵	Cl			Tabla 2
125	F	F	O	ciclopropilo	H	H	Etilo	H	H	Cl	CR ⁵	H			Tabla 2
126	F	F	O	ciclopropilo	H	H	Butilo	H	H	F	CR ⁵	F			Tabla 2
127	F	F	O	ciclopropilo	H	H	2-metil-propilo	H	H	H	CR ⁵	F			Tabla 2
128	F	F	O	ciclopropilo	H	H	Butilo	H	H	H	CR ⁵	F			Tabla 2
129	F	F	O	ciclopropilo	H	H	Etilo	H	H	H	CR ⁵	F			Tabla 2
130	F	F	O	ciclopropilo	H	H	ciclopropilo	H	H	H	CR ⁵	F			Tabla 2
131	F	F	S	ciclopropilo	H	H	propan-2-ilo	H	H	H	CR ⁵	H	4,36	382	Tabla 2
132	F	F	S	ciclopropilo	H	H	Cl	H	H	H	CR ⁵	CF ₃	4,23	442	
133	F	F	S	ciclopropilo	H	H	Etilo	H	H	H	CR ⁵	H	4,06		
134	F	F	O	ciclopropilo	H	H	propan-2-ilo	H	H	H	CR ⁵	F			
135	F	F	O	ciclopropilo	H	H	propan-2-ilo	H	H	F	CR ⁵	H			Tabla 2

148

Ejemplo	X1	X2	T	Z ¹	Z ²	Z ³	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	R ⁵	log P	Masa M+H	RMN
136	F	F	O	ciclopropilo	H	H	propan-2-ilo	H	H	F	CR ⁵	F			Tabla 2
137	F	F	O	ciclopropilo	H	H	Ciclopentilo	H	H	H	CR ⁵	F			Tabla 2
138	F	F	O	ciclopropilo	H	H	Ciclopentilo	H	H	F	CR ⁵	H			Tabla 2
139	F	F	O	ciclopropilo	H	H	Ciclopentilo	H	H	F	CR ⁵	F			Tabla 2
140	F	F	O	ciclopropilo	H	H	Ciclopentilo	H	H	Cl	CR ⁵	H			Tabla 2
141	F	F	O	ciclopropilo	H	H	Ciclopentilo	H	H	H	CR ⁵	Cl			Tabla 2
142	F	F	O	2-metil- ciclopropilo	H	H	Etilo	H	H	H	CR ⁵	H			Tabla 2
143	F	F	O	2-metil- ciclopropilo	H	H	trimetilsililo	H	H	H	CR ⁵	H			Tabla 2
144	F	F	O	2-metil- ciclopropilo	H	H	CF ₃	H	H	H	CR ⁵	Cl			Tabla 2
145	Cl	F	O	ciclopropilo	H	H	Etilo	H	H	Cl	CR ⁵	H			
146	Cl	F	O	ciclopropilo	H	H	propan-2-ilo	H	H	F	CR ⁵	H	3,92	400	
147	Cl	F	O	ciclopropilo	H	H	CF ₃	H	H	F	CR ⁵	H			

bh

Ejemplo	X1	X2	T	Z ¹	Z ²	Z ³	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	R ⁵	log P	Masa M+H	RMN
148	Cl	F	O	ciclopropilo	H	H	Butilo	H	H	Cl	CR ⁵	H			
149	Cl	F	O	ciclopropilo	H	H	2-metil-propilo	H	H	Cl	CR ⁵	H			
150	Cl	F	O	ciclopropilo	H	H	2-metil-propilo	H	H	H	CR ⁵	Cl	4,74	430	
151	Cl	F	O	ciclopropilo	H	H	trimetilsililo	H	H	H	CR ⁵	Cl	4,82	446	
152	Cl	F	O	ciclopropilo	H	H	Ciclopentilo	H	H	Cl	CR ⁵	H	4,92	442	
153	Cl	F	O	ciclopropilo	H	H	ciclopropilo	H	H	F	CR ⁵	H			
154	F	F	O	ciclopropilo	H	H	1,3-dimetil-butilo	H	H	H	CR ⁵	H	4,82	408	
155	F	F	O	ciclopropilo	H	H	2-ciclopropil- ciclopropilo	H	H	H	CR ⁵	H	4,25	404	
156	F	F	O	ciclopropilo	H	H	butan-2-ilo	H	H	H	CR ⁵	H	4,06	380	
157	F	F	O	2-metil- ciclopropilo	H	H	propan-2-ilo	H	H	H	CR ⁵	H			Tabla 2

Tabla 2

Ejemplo	RMN
1	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 8,76, 22,87, 30,58, 34,78, 36,95, 47,27, 107,72, 110,08, 112,44, 127,40, 127,53, 127,59, 127,65, 127,70, 128,24
2	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 9,05, 28,31, 34,71, 44,60, 107,24, 109,61, 111,97, 125,25, 125,31, 125,37, 128,95, 133,99
3	^1H NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 0,36 (s, 9H), 0,53 (bs, 2H) 0,64 (d, 2H), 2,86 (bs, 1H), 3,82 (bs, 3H), 4,77 (bs, 2H), 7,00 (t, J=54,06 Hz, 1H), 7,11-7,49 (m, 4H) ^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 0,00, 8,62, 30,24, 34,54, 50,84, 109,78, 124,83, 126,08, 129,44, 134,48
4	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 9,07, 34,76, 51,10, 107,61, 109,98, 112,34, 129,02, 129,16, 133,99
5	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 9,08, 28,78, 34,72, 41,48, 107,28, 109,65, 112,01, 122,52, 122,57, 122,62, 130,05
6	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 9,15, 23,73, 28,59, 29,60, 34,72, 47,82, 107,48, 109,85, 112,21, 125,54, 125,71, 127,96, 129,07
9	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 9,04, 34,74, 109,92, 112,28, 128,45, 128,66, 129,10, 139,67
11	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : -0,00, 8,51, 34,04, 115,94, 116,17, 128,02, 128,10, 129,86, 129,90
14	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 4,17, 4,43, 7,57, 8,73, 34,72, 51,00, 124,80, 126,09, 128,64, 129,46, 135,84
24	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 0,00, 8,78, 30,25, 34,70, 50,63, 109,97, 125,22, 126,35, 135,99

Ejemplo	RMN
27	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 9,21, 13,99, 22,58, 28,48, 31,17, 31,67, 33,18, 34,69, 107,33, 109,69, 112,05, 127,58, 128,11, 128,79
29	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 8,62, 9,17, 23,62, 28,33, 29,78, 30,32, 34,75, 45,79, 107,52, 109,89, 112,25, 127,10, 127,94, 128,50
30	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 8,82, 34,73, 107,64, 110,00, 112,37, 128,33, 128,68, 131,87, 138,63
32	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 9,15, 22,36, 28,47, 30,33, 34,70, 42,34, 44,62, 107,34, 109,71, 112,07, 127,73, 128,48, 129,14
33	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 8,96, 22,53, 29,70, 34,70, 41,79, 107,55, 109,92, 112,28, 126,12, 127,03, 127,89, 130,50
34	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 23,72, 28,59, 36,91, 110,27, 125,33, 125,73, 127,81, 128,74
35	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 6,25, 8,79, 30,78, 36,94, 37,17, 55,89, 108,01, 110,37, 112,72, 128,33, 128,49, 129,04, 139,55
36	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 5,91, 8,46, 30,89, 36,95, 46,94, 108,16, 110,51, 112,87, 127,31, 127,47, 127,52, 128,26
37	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : -0,00, 5,57, 8,21, 30,63, 36,68, 50,76, 110,17, 125,13, 125,97, 129,31, 134,32
38	^1H NMR (250 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 0,37 (s, 9H), 0,54 - 0,74 (m, 4H), 3,11 (bs, 1H), 3,83 (s, 3H), 5,41 (bs, 2H), 7,14 (t, J=54,40 Hz, 1H), 7,04 - 7,51 (m, 4H)
39	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 0,01, 10,10, 34,69, 34,99, 35,04, 58,78, 107,56, 109,93, 112,30, 127,24, 127,68, 127,76, 127,99, 128,71, 128,91

Ejemplo	RMN
40	¹³ C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 7,30, 9,01, 17,02, 27,64, 27,70, 34,70, 34,81, 53,95, 110,16, 112,53, 125,52, 127,40
41	¹³ C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 7,27, 7,34, 9,09, 12,40, 34,76, 127,45, 127,51, 127,83
42	¹³ C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 6,38, 9,65, 21,96, 22,05, 22,15, 22,51, 23,39, 28,15, 29,97, 30,17, 34,67, 38,91, 69,69, 69,97, 107,86, 110,22, 112,58, 113,96, 114,07, 114,19, 115,86, 127,64, 129,67
44	¹³ C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 7,81, 8,71, 18,51, 22,67, 26,36, 27,40, 27,46, 29,20, 34,68, 35,79, 44,18, 52,33, 109,87, 125,14, 125,21, 129,49
46	¹³ C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 7,11, 8,73, 17,30, 21,41, 27,39, 30,31, 34,65, 54,44, 107,77, 110,13, 112,49, 124,70, 128,69
51	¹³ C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 7,88, 8,72, 18,57, 22,83, 23,20, 25,36, 27,48, 27,54, 30,21, 34,67, 52,31, 107,50, 109,86, 112,22, 124,99, 125,22, 129,04
52	¹³ C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 8,75, 30,53, 34,77, 47,19, 107,72, 110,08, 112,45, 127,62, 127,67, 127,73, 127,79, 130,44, 131,21
57	¹³ C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 8,60, 9,03, 31,42, 36,96, 37,06, 45,71, 50,78, 107,59, 109,94, 112,30, 134,02, 143,88
60	¹³ C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 6,94, 8,03, 8,45, 17,15, 27,56, 36,86, 108,19, 110,55, 112,90, 118,54, 118,91, 123,31, 128,48, 129,76
69	¹³ C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 8,17, 9,07, 11,13, 25,05, 28,79, 28,86, 34,62, 34,83, 60,09, 107,53, 108,88, 109,88, 112,24, 126,89, 129,62, 130,55
70	¹³ C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 8,16, 8,75, 18,18, 28,48, 28,55, 34,64, 53,99, 107,45, 109,82, 112,18, 126,88, 129,44, 130,23

Ejemplo	RMN
72	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 4,80, 7,92, 8,91, 17,35, 28,63, 28,70, 34,66, 52,64, 52,80, 107,55, 108,56, 109,90, 112,26, 122,21, 122,73, 123,45, 124,01
73	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 7,92, 8,40, 17,76, 27,38, 27,45, 27,77, 28,45, 28,82, 31,62, 31,65, 31,71, 34,65, 34,82, 41,42, 41,56, 53,62, 107,49, 108,88, 109,86, 112,22
74	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 6,42, 9,75, 19,69, 20,89, 21,01, 22,38, 22,73, 26,52, 27,52, 28,24, 34,67, 56,32, 107,94, 110,30, 112,66, 124,34, 129,04
80	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 1,03, 8,06, 8,53, 8,84, 18,56, 22,97, 25,17, 27,46, 27,53, 27,89, 34,65, 34,77, 45,72, 51,59, 107,50, 109,87, 112,23, 125,33, 125,58, 127,93, 128,19
81	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 8,03, 8,82, 14,76, 18,50, 24,30, 27,42, 27,49, 29,71, 34,64, 52,06, 107,53, 109,88, 112,24, 125,49, 127,84, 127,95, 128,19
82	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 6,79, 9,11, 25,72, 25,85, 34,45, 34,56, 34,73, 40,63, 58,46, 109,87, 112,24, 125,63, 126,14, 127,80, 128,64
84	^1H NMR (300 MHz, CHCl_3 -d) δ ppm : 0,60-0,64 (m, 4H), 2,51 (bs, 1H), 3,79 (s, 3H), 4,97 (s, 2H), 6,91 (t, $J=54,4$ Hz, 1H), 7,27-7,33 (m, 1H), 7,39-7,46 (m, 1H), 7,52 (d, 1H). ^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 8,99, 34,69, 109,64, 119,55, 119,79, 122,28, 129,53, 129,62
87	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 9,14, 31,44, 34,75, 36,50, 102,00, 109,92, 125,63
89	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 9,24, 34,74, 109,66, 125,55, 125,59
90	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ ppm : 8,63, 9,24, 9,44, 16,76, 27,55, 27,62, 34,69, 45,80, 55,51, 109,68, 134,31, 143,61, 143,65
111	^1H NMR (300 MHz, CHCl_3 -d): d 0,64 (d, 4H), 1,21 (t, 3H), 2,50 (bs, 1H), 2,64 (q, 2H), 3,79 (s, 3H), 4,81 (s, 2H), 6,87 (t, $J=54,4$ Hz, 1H), 6,96-7,09 (m, 2H).

Ejemplo	RMN
112	^1H NMR (300 MHz, CHCl_3 -d): d 0,64 (d, 4H), 0,90 (d, 6H), 1,79-1,83 (m, 1H), 2,55 (m, 3H), 3,79 (s, 3H), 4,79 (s, 2H), 6,87 (t, $J=54,4$ Hz, 1H), 6,89-7,06 (m, 2H).
113	^1H NMR (300 MHz, CHCl_3 -d): d 0,56-0,58 (m, 2H), 0,66-0,70 (m, 4H), 0,92-0,99 (m, 2H), 1,98-2,01 (m, 1H), 2,39 (bs, 1H), 3,79 (s, 3H), 5,12 (s, 2H), 6,93 (t, $J=54,4$ Hz, 1H), 6,87-7,23 (m, 3H).
114	^1H NMR (300 MHz, CHCl_3 -d): d 0,65-0,66 (m, 4H), 1,21 (t, 3H), 2,62 (q, 2H), 2,64 (bs, 1H), 3,81 (s, 3H), 4,71 (s, 2H), 6,86 (t, $J=54,6$ Hz, 1H), 6,89-6,95 (m, 2H), 7,13-7,18 (m, 1H).
115	^1H NMR (300 MHz, CHCl_3 -d): d 0,53-0,60 (m, 4H), 0,90 (t, 3H), 1,31-1,38 (m, 2H), 1,48-1,57 (m, 2H), 2,37 (bs, 1H), 2,69-2,74 (m, 2H), 3,79 (s, 3H), 4,90 (s, 2H), 6,93 (t, $J=54,6$ Hz, 1H), 7,12-7,21 (m, 3H).
116	^1H NMR (300 MHz, CHCl_3 -d): d 0,35 (s, 9H), 0,46 (m, 4H), 2,58 (bs, 1H), 3,80 (s, 3H), 4,92 (s, 2H), 6,92 (t, $J=54,7$ Hz, 1H), 7,10-7,43 (m, 3H).
117	^1H NMR (300 MHz, CHCl_3 -d): d 0,62-0,70 (m, 4H), 2,89 (bs, 1H), 3,83 (s, 3H), 4,92 (s, 2H), 6,84 (t, $J=54,6$ Hz, 1H), 7,02-7,25 (m, 2H), 7,64-7,69 (m, 1H).
118	^1H NMR (300 MHz, CHCl_3 -d): d 0,36 (s, 9H), 0,56-0,65 (m, 4H), 2,90 (bs, 1H), 3,83 (s, 3H), 4,86 (s, 2H), 6,68-7,04 (m, 3H), 7,44-7,49 (m, 1H). ^{13}C NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ ppm : -0,00, 8,64, 34,60, 50,68, 109,84, 112,13, 112,34, 112,89, 113,09, 136,43, 136,50
119	^1H NMR (300 MHz, CHCl_3 -d): d 0,65-0,68 (m, 4H), 0,92 (t, 3H), 1,33-1,40 (m, 2H), 1,49-1,54 (m, 2H), 2,60 (t, 2H), 2,65 (bs, 1H), 3,81 (s, 3H), 4,71 (s, 2H), 6,85 (t, $J=54,6$ Hz, 1H), 7,04-7,20 (m, 3H).
120	^1H NMR (300 MHz, CHCl_3 -d): d 0,64-0,65 (m, 4H), 0,92 (d, 6H), 1,80-1,84 (m, 1H), 2,50 (d, 2H), 2,74 (bs, 1H), 3,81 (s, 3H), 4,71 (s, 2H), 6,85 (t, $J=54,6$ Hz, 1H), 7,05-7,18 (m, 3H).
121	^1H NMR (300 MHz, CHCl_3 -d): d 0,64-0,66 (m, 4H), 0,92 (t, 3H), 1,33-1,41 (m, 2H), 1,49-1,54 (m, 2H), 2,60 (t, 2H), 2,74 (bs, 1H), 3,81 (s, 3H), 4,71 (s, 2H), 6,86 (t, $J=54,6$ Hz, 1H), 6,87-6,92 (m, 2H), 7,04-7,12 (m, 1H).
122	^1H NMR (300 MHz, CHCl_3 -d): d 0,63-0,67 (m, 4H), 0,93 (d, 6H), 1,79-1,83 (m, 1H), 2,50 (d, 2H), 2,76 (bs, 1H), 3,81 (s, 3H), 4,71 (s, 2H), 6,67-7,07 (m, 4H).

Ejemplo	RMN
123	^1H NMR (300 MHz, CHCl_3 -d): d 0,60-0,66 (m, 6H), 0,89-0,95 (m, 2H), 1,82-1,84 (m, 1H), 2,73 (bs, 1H), 3,81 (s, 3H), 4,89 (s, 2H), 6,68-6,99 (m, 4H).
124	^1H NMR (300 MHz, CHCl_3 -d): d 0,52-0,62 (m, 4H), 1,21 (t, 3H), 2,37 (bs, 1H), 2,75 (q, 2H), 3,79 (s, 3H), 4,93 (s, 2H), 6,93 (t, $J=54,4$ Hz, 1H), 7,11-7,20 (m, 3H).
125	^1H NMR (300 MHz, CHCl_3 -d): d 0,65-0,69 (m, 4H), 1,21 (t, 3H), 2,62-2,64 (m, 3H), 3,81 (s, 3H), 4,70 (s, 2H), 6,85 (t, $J=54,6$ Hz, 1H), 7,04-7,22 (m, 3H).
126	^1H NMR (300 MHz, CHCl_3 -d): d 0,65 (d, 4H), 0,88 (t, 3H), 1,29-1,37 (m, 2H), 1,46-1,54 (m, 2H), 2,51 (bs, 1H), 2,63 (t, 2H), 3,79 (s, 3H), 4,80 (s, 2H), 6,88 (t, $J=54,6$ Hz, 1H), 6,90-7,03 (m, 2H).
127	^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): d 0,54-0,57 (m, 4H), 0,82 (d, 6H), 1,73-1,78 (m, 1H), 2,33 (bs, 1H), 2,54 (d, 2H), 3,75 (s, 3H), 4,68 (s, 2H), 6,76-7,12 (m, 3H), 7,23-7,30 (m, 1H).
128	^1H NMR (300 MHz, CHCl_3 -d): d 0,55-0,62 (m, 4H), 0,89 (t, 3H), 1,25-1,42 (m, 2H), 1,49-1,54 (m, 2H), 2,46 (bs, 1H), 2,67 (t, 2H), 3,78 (s, 3H), 4,79 (s, 2H), 6,89 (t, $J=54,5$ Hz, 1H), 6,88-7,07 (m, 2H), 7,17-7,22 (m, 1H).
129	^1H NMR (300 MHz, CHCl_3 -d): d 0,60-0,64 (m, 4H), 1,20 (t, 3H), 2,50 (bs, 1H), 2,68 (q, 2H), 3,78 (s, 3H), 4,80 (s, 2H), 6,71-7,07 (m, 3H), 7,22-7,23 (m, 1H).
130	^1H NMR (300 MHz, CHCl_3 -d): d 0,59-0,61 (m, 2H), 0,65-0,70 (m, 4H), 0,91-0,97 (m, 2H), 1,96 (bs, 1H), 2,44 (bs, 1H), 3,79 (s, 3H), 4,96 (s, 2H), 6,89 (t, $J=54,6$ Hz, 1H), 6,72-7,23 (m, 3H).
131	^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ ppm : 10,41, 23,67, 28,95, 34,71, 34,99, 35,04, 56,09, 109,77, 112,14, 125,52, 125,79, 126,07, 128,12, 128,29, 128,46
135	^1H NMR (300 MHz, CHCl_3 -d): d 0,65-0,69 (m, 4H), 1,22 (d, 6H), 2,69 (bs, 1H), 3,10-3,14 (m, 1H), 3,81 (s, 3H), 4,75 (s, 2H), 6,86 (t, $J=54,6$ Hz, 1H), 6,88-6,93 (m, 2H), 7,23-7,28 (m, 1H).
136	^1H NMR (300 MHz, CHCl_3 -d): d 0,66 (d, 4H), 1,19 (d, 6H), 2,47 (bs, 1H), 3,12-3,19 (m, 1H), 3,78 (s, 3H), 4,83 (s, 2H), 6,89 (t, $J=54,6$ Hz, 1H), 7,03-7,13 (m, 2H).

Ejemplo	RMN
137	^1H NMR (300 MHz, $\text{CHCl}_3\text{-d}$): d 0,59-0,62 (m, 4H), 1,56-1,63 (m, 2H), 1,65-1,75 (m, 2H), 1,76-1,82 (m, 2H), 1,95-2,02 (m, 2H), 2,41-2,44 (m, 1H), 3,22-3,27 (m, 1H), 3,79 (s, 3H), 4,84 (s, 2H), 6,89 (t, $J=52,5$ Hz, 1H), 6,86-7,26 (m, 3H).
138	^1H NMR (300 MHz, $\text{CHCl}_3\text{-d}$): d 0,64-0,68 (m, 4H), 1,56-1,62 (m, 2H), 1,62-1,70 (m, 2H), 1,76-1,83 (m, 2H), 1,96-2,05 (m, 2H), 2,71 (bs, 1H), 3,13-3,19 (m, 1H), 3,81 (s, 3H), 4,76 (s, 2H), 6,86 (t, $J=54,6$ Hz, 1H), 6,87-6,97 (m, 2H), 7,23-7,28 (m, 1H).
139	^1H NMR (300 MHz, $\text{CHCl}_3\text{-d}$): d 0,62-0,64 (d, 4H), 1,56-1,61 (m, 2H), 1,62-1,68 (m, 2H), 1,70-1,83 (m, 2H), 1,94-2,04 (m, 2H), 2,47 (bs, 1H), 3,17-3,23 (m, 1H), 3,79 (s, 3H), 4,84 (s, 2H), 6,88 (t, $J=54,6$ Hz, 1H), 7,04-7,11 (m, 2H).
140	^1H NMR (300 MHz, $\text{CHCl}_3\text{-d}$): d 0,65-0,69 (m, 4H), 1,56-1,62 (m, 2H), 1,66-1,73 (m, 2H), 1,78-1,83 (m, 2H), 1,96-2,03 (m, 2H), 2,70 (bs, 1H), 3,14-3,19 (m, 1H), 3,81 (s, 3H), 4,75 (s, 2H), 6,86 (t, $J=54,6$ Hz, 1H), 7,18-7,23 (m, 3H).
141	^1H NMR (300 MHz, $\text{CHCl}_3\text{-d}$): d 0,56-0,58 (m, 4H), 1,56-1,63 (m, 2H), 1,65-1,72 (m, 2H), 1,78-1,81 (m, 2H), 2,00-2,02 (m, 2H), 2,39 (bs, 1H), 3,28-3,33 (m, 1H), 3,79 (s, 3H), 4,98 (s, 2H), 6,93 (t, $J=54,4$ Hz, 1H), 7,12-7,26 (m, 3H).
142	^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ 0,43 (q, 1H), 0,68 (d, 3H), 0,60-0,80 (m, 1H), 0,90-1,00 (m, 1H), 1,16 (t, 3H), 2,15-2,35 (m, 1H), 2,62 (q, 2H), 3,80 (s, 3H), 4,51 (d, 1H), 4,77 (d, 1H), 6,98 (t, $J=53,8$ Hz, 1H), 7,10-7,30 (m, 4H).
143	^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ 0,35 (s, 9H), 0,35-0,45 (m, 1H), 0,60-0,70 (m, 4H), 0,80-0,95 (m, 1H), 3,83 (s, 3H), 4,61 (d, 1H), 4,87 (d, 1H), 6,99 (t, $J=53,7$ Hz, 1H), 7,10 (d, 1H) 7,25 (t, 1H) 7,38 (t, 1H) 7,49 (d, 1H).
144	^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ 0,31-0,33 (m, 1H), 0,53 (d, 3H), 0,66-0,67 (m, 1H), 0,80 (m, 1H), 2,01 (bs, 1H), 3,77 (s, 3H), 4,83-4,98 (m, 2H), 6,95 (t, $J=53,8$ Hz, 1H), 7,59 (t, 1H) 7,79-7,82 (m, 2H).
157	^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): d 0,41-0,43 (m, 1H), 0,65-0,67 (m, 3H), 0,74-0,78 (m, 1H), 0,80-0,86 (m, 1H), 1,14 (m, 6H), 2,14-2,16 (m, 1H), 3,10 (bs, 1H), 3,78 (s, 3H), 4,48-4,81 (m, 2H), 6,96 (t, $J=53,8$ Hz, 1H), 7,13-7,20 (m, 4H).

Los siguientes ejemplos ilustran de forma no limitativa la preparación y eficacia de los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención.

Síntesis del ácido 5-cloro-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico (ejemplo IIb-1)

- 5 En un matraz de 500 ml, se añaden a 30 ml de tolueno 6,0 g (31 mmol) de 5-cloro-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carbaldehído. Se añade a la mezcla de reacción una disolución de 2,4 g (62 mmol) de hidróxido de sodio en 6 ml de agua, seguido de 103 ml de una disolución de peróxido de hidrógeno al 30% en agua, manteniendo la temperatura por debajo de 37°C. Después de finalizada la adición, la mezcla de reacción se agita a 50°C durante 7
- 10 horas. Una vez que la mezcla de reacción ha vuelto a temperatura ambiente, las dos fases se separan y la fase orgánica se extrae con 100 ml de agua. Las fases acuosas combinadas se acidifican a pH 2 con ácido clorhídrico. El precipitado blanco resultante se filtra, se lava con 2*20 ml de agua, y se seca para proporcionar 3,2 g de ácido 5-cloro-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico como un sólido blanco.

- 15 ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ ppm : 3,78 (s, 3H); 7,12 (t, 1H, $J_{\text{HF}} = 53,60$ Hz) 13,19 (s, 1H); IR (KBr) : 1688 cm^{-1} (C=O); 2200-3200 cm^{-1} ancho (enlace de hidrógeno);

Síntesis de cloruro de 5-cloro-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carbonilo (ejemplo IIc-1)

- 20 3,2 g de ácido 5-cloro-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico y 44,3 ml de cloruro de tionilo se mantuvieron a reflujo durante 5 horas. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se evapora a vacío para proporcionar 3,5 g de cloruro de 5-cloro-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carbonilo como un aceite amarillo.

- 25 ^1H NMR (400 MHz, CHCl_3-d_6) δ ppm : 3,97 (s, 3H); 7,00 (t, $J = 52,01$ Hz, 1 H); IR (TQ) : 1759 y 1725 cm^{-1} (C=O);

Síntesis de fluoruro de 3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carbonilo (ejemplo IIId-1)

- A una disolución seca de 4,0 g (70 mmol) de fluoruro de potasio en 21 ml de 1,1-dióxido de tetrahidrotiofeno se añade una disolución de 5,0 g (22 mmol) de cloruro de 5-cloro-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carbonilo en 15 ml de tolueno a 100°C. La mezcla de
- 30 reacción resultante se agita a 190-200°C durante 22 horas. La destilación a vacío proporcionó 8 g de una disolución (25% molar) de fluoruro de 3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carbonilo en 1,1-dióxido de tetrahidrotiofeno.

- 35

^1H NMR (250 MHz, CHCl_3-d_6) δ ppm : 3,87 (s, 3H); 6,79 (t, $J=53,75$ Hz, 1 H);

^{19}F NMR (250 MHz, CHCl_3-d_6) δ ppm : 45,37 (s, COF); -117,5 (d, $J=28,2$ Hz); -131,6 (m);

Síntesis de ácido 5-fluoro-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico (ejemplo IIe-1)

- 5 A 400 ml de una disolución acuosa de hidróxido de sodio 1N se añaden gota a gota 67,5 g de una disolución (10% molar) de fluoruro de 3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carbonilo en 1,1-dióxido de tetrahidrotiofeno. La temperatura se mantiene por debajo de 20°C durante la adición. Después de 2 horas de agitación a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se acidifica cuidadosamente a pH 2 con ácido clorhídrico acuoso concentrado. El precipitado blanco resultante se filtra, se lava con agua, y se seca para proporcionar 6 g de ácido 5-fluoro-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico como un sólido blanco.

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ ppm: 3,90 (s, 3H); 7,22 (t, 1H, $J_{\text{HF}} = 53,55$ Hz); 13,33 (s, 1H);

15 Síntesis de cloruro de 5-fluoro-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carbonilo (ejemplo II f-1)

Se mantienen a reflujo durante 1,5 horas 9,1 g de ácido 5-fluoro-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico y 75,5 ml de cloruro de tionilo. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se evapora a vacío para proporcionar 10 g de cloruro de 5-fluoro-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carbonilo como un aceite amarillo.

20

GC-MS ; M/z observado : Ión molecular: (M^+) = 212 ; fragmentos : ($\text{M}^+ - \text{Cl}$) = 177 y ($\text{M}^+ - \text{F}$) = 193;

Síntesis de ácido 5-fluoro-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico (IIe-1)

25 Etapas a : Síntesis de ácido 5-fluoro-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carbaldehído (ejemplo IIg-1)

- A 96,3 g (1660 mmol) de fluoruro de potasio secado por pulverización se añade una disolución de 129,2 g (664 mmol) de 5-cloro-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carbaldehído en 1000 ml de dimetilformamida. La mezcla de reacción resultante se agita a 150°C durante 3 horas. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se añade a ésta 4l de agua. La fase acuosa se extrae con acetato de etilo. La fase orgánica se lava con salmuera, se seca sobre sulfato de sodio y se evapora a vacío para proporcionar el producto esperado.

30

^1H NMR (CD_3CN) δ ppm: 9,8 (1H, s), 6,88 (1H, t), 3,7 (3H, s);

^{19}F NMR (CD_3CN) δ ppm: -114,75 (2F, t), -124,06 (1F, s);

35

Etapa b: Síntesis de ácido 5-fluoro-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico

Una suspensión de 79,7 g (350 mmol) de ácido periódico en 640 ml de acetonitrilo absoluto se agita durante 30 min. A esto se añaden 56,6g (318 mmol) de 5-fluoro-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carbaldehído a 0°C y una disolución de 1,4 g (6 mmol) de clorocromato de piridinio en 130 ml de acetonitrilo. La mezcla de reacción se agitó durante 2,5 horas a temperatura ambiente. Se añaden 1600 ml de acetato de etilo a la mezcla de reacción y la fase orgánica separada se lava consecutivamente con salmuera/agua(1:1), metabisulfito de sodio saturado y salmuera. A continuación la fase orgánica se seca con sulfato de sodio y se evapora a vacío para proporcionar el producto esperado como un sólido amarillo claro.

Síntesis de N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-N-[2-(trimetilsilil)bencil]-1H-pirazol-4-carboxamida (ejemplo 3)

A 175 mg (0,80 mmol) de N-[2-(trimetilsilil)bencil]ciclopropanamina en 5 ml de tetrahidrofurano seco se añaden 0,234 ml (1,68 mmol) de trietilamina, seguido de una disolución de 187 mg (0,88 mmol) de cloruro de 5-fluoro-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carbonilo en 3 ml de tetrahidrofurano. La mezcla de reacción se agita a reflujo durante 3 horas. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se filtra, y el filtrado se evapora a vacío. El residuo se disuelve en acetato de etilo / agua. La fase acuosa se extrae adicionalmente con acetato de etilo. La fase orgánica combinada se seca y se evapora a vacío para proporcionar 209 mg del producto esperado.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ ppm : 0,36 (s, 9H), 0,53 (bs, 2H) 0,64 (d, 2H), 2,86 (bs, 1H), 3,82 (bs, 3H), 4,77 (bs, 2H), 7,00 (t, J=54,06 Hz, 1H), 7,11-7,49 (m, 4H);

Síntesis de N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-N-[2-(trimetilsilil)bencil]-1H-pirazol-4-carboxamida (ejemplo 38)

Una disolución de 140 mg (0,31 mmol) de pentasulfuro de fósforo y 500 mg (1,26 mmol) de N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-N-[2-(trimetilsilil)bencil]-1H-pirazol-4-carboxamida en 20 ml de dioxano se calienta a 100°C durante 2,5 horas. Se añaden entonces 2 ml de agua y la mezcla de reacción se calienta a 100°C durante otra hora.

Después de enfriarse, la mezcla de reacción se extrae con acetato de etilo. La fase orgánica combinada se lava con una disolución acuosa de carbonato de sodio, se seca y se evapora a vacío. El residuo resultante se purifica sobre sílice para proporcionar 220 mg del producto esperado.

¹H NMR (250 MHz, DMSO-d₆) δ ppm :0,37 (s, 9H), 0,54 - 0,74 (m, 4H), 3,11 (bs, 1H), 3,83 (s, 3H), 5,41 (bs, 2H), 7,14 (t, J=54,40 Hz, 1H), 7,04 - 7,51 (m, 4H);

Ejemplo A: ensayo preventivo in vivo sobre *Venturia inaequalis* (sarna del manzano)

5 Disolvente: 24,5 partes en peso de acetona

24,5 partes en peso de dimetilacetamida

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilaril poliglicol éter

Para producir una preparación adecuada de compuesto activo, se mezcla 1 parte en peso de compuesto activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante y se diluye con
10 agua el concentrado a la concentración deseada.

Para ensayar la actividad preventiva, se pulverizan las plántulas con la preparación de compuesto activo a la dosis de aplicación indicada. Después de que se ha secado el recubrimiento por pulverización, las plantas se inoculan con una suspensión acuosa de conidias del agente causante de la roya de la manzana (*Venturia inaequalis*) y a continuación
15 se deja durante 1 día en una cabina de incubación a aproximadamente 20°C y a una humedad atmosférica relativa de 100 %.

Después, las plantas se colocan en un invernadero a aproximadamente 21°C y una humedad atmosférica relativa del 90%.

La prueba se evalúa 10 días después de la inoculación. 0% significa una eficacia que
20 corresponde a la del control sin tratar, mientras que una eficacia del 100% significa que no se observa ninguna enfermedad.

En estas condiciones, se observa muy buena protección (al menos 70% de control de la enfermedad) a protección total (100% de control de la enfermedad) a una dosis de 10 ppm de
25 ingrediente activo con los compuestos siguientes : 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 26, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 44a, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 58, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 68, 69, 70, 71, 72, 74, 75, 76, 77, 78, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 88, 92, 95, 96, 98, 99, 101, 105, 107, 108, 109, 110, 131, 132, 133, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129,
30 130, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144 y 157 según la invención mientras que se observa desde una protección débil (menor que 30% de enfermedad de control) a ninguna protección a una dosis de 10 ppm de ingrediente activo con los compuestos del ejemplo 45 en la patente internacional WO-2006/120224, y 397 descrito en la patente internacional WO-2007/087906.

Ejemplo B: ensayo preventivo in vivo en *Botrytis cinerea* (judías)

Disolvente: 24,5 partes en peso de acetona

24,5 partes en peso de dimetilacetamida

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilaril poliglicol éter

- 5 Para producir una preparación adecuada de compuesto activo, se mezcla 1 parte en peso de compuesto activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante y se diluye con agua el concentrado a la concentración deseada.

- 10 Para probar la actividad preventiva, se pulverizan plantas jóvenes con la preparación de compuesto activo. Después de que el recubrimiento por pulverización se seca, se disponen en cada hoja 2 piezas pequeñas de agar cubiertas con *Botrytis cinerea*. Las plantas inoculadas se disponen en una cámara oscura a 20° C y una humedad atmosférica relativa del 100%.

2 días después de la inoculación, se evalúa el tamaño de las lesiones en las hojas. 0% significa una eficacia que corresponde a la del control sin tratar, mientras que una eficacia del 100% significa que no se observa ninguna enfermedad.

- 15 En estas condiciones, se observa de protección elevada (al menos 90% de control de la enfermedad) a protección total (100% de control de la enfermedad) a una dosis de 100 ppm de ingrediente activo con los compuestos siguientes : 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 38, 40, 41, 42, 44, 44a, 45, 20 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 61, 63, 65, 68, 69, 71, 73, 75, 76, 77, 78, 81, 82, 83, 85, 88, 89, 92, 95, 96, 99, 101, 105, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 132, 133, 135, 136, 139, 138, 140, 141, 142 y 144 según la invención mientras que se observa desde una protección débil (menor que 30% de control de la enfermedad) a ninguna protección a una dosis de 100 ppm de ingrediente 25 activo con los compuestos del ejemplo 45 descritos en la patente internacional WO-2006/120224, y 414 descrito en la patente internacional WO-2007/087906.

Ejemplo C: ensayo curativo in vivo sobre *Puccinia triticina* (trigo)

Disolvente: 49 partes en peso de N,N-dimetilacetamida

- 30 Emulsionante: 1 parte en peso de alquilaril poliglicol éter

Para producir una preparación adecuada del compuesto activo, 1 parte en peso del compuesto activo o combinación de compuestos activos se mezcla con cantidades indicadas de disolvente y emulsificante, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

Para probar la actividad curativa, se pulverizan plantas jóvenes con una suspensión de esporas de *Puccinia triticina*. Las plantas permanecen durante 48 horas en una cabina de incubación a aproximadamente 20°C y una humedad atmosférica relativa de aproximadamente 100%.

2 días después las plantas se pulverizan con la preparación del compuesto activo o combinación de compuestos activos al nivel establecido de aplicación.

Las plantas se colocan en el invernadero a una temperatura de aproximadamente 20°C y una humedad atmosférica relativa de aproximadamente 80%.

El ensayo se evalúa 8 días después de la inoculación. 0% significa una eficacia que corresponde a la del control sin tratar, mientras que una eficacia del 100% significa que no se observa ninguna enfermedad.

En estas condiciones, se observa de protección elevada (al menos 95% de control de la enfermedad) a protección total (100% de control de la enfermedad) a una dosis de 500 ppm de ingrediente activo con los compuestos siguientes : 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 11, 13, 15, 21, 23, 24, 25, 28, 29, 33, 36, 37, 38, 39, 41, 42, 43, 45, 48, 49, 52, 53, 61, 63, 83, 84, 90 y 105 según la invención, mientras que se observa una protección débil (menor que 70% de control de la enfermedad) a ninguna protección en absoluto a la dosis de 500 ppm con los compuestos del ejemplo 45 y 54 descritos en la patente internacional WO-2006/120224, y 22 descrito en la patente internacional WO-2009/016218 y se observa una protección más débil (menor que 85% de control de la enfermedad) a una dosis de 500 ppm de ingrediente activo con el compuesto del ejemplo 89 descrito en la patente internacional WO-2009/016221.

Ejemplo D: ensayo curativo in vivo sobre *Fusarium nivale* (trigo)

Disolvente: 49 partes en peso de N,N-dimetilacetamida

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilaril poliglicol éter

Para producir una preparación adecuada del compuesto activo, 1 parte en peso del compuesto activo o combinación de compuestos activos se mezcla con cantidades indicadas de disolvente y emulsificante, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

Para probar la actividad curativa, se pulverizan plantas jóvenes con una suspensión de esporas de *Puccinia triticina*. Las plantas permanecen durante 48 horas en una cabina de incubación a aproximadamente 20°C y una humedad atmosférica relativa de aproximadamente 100%.

2 días después las plantas se pulverizan con la preparación del compuesto activo o combinación de compuestos activos al nivel establecido de aplicación.

Las plantas se colocan en el invernadero a una temperatura de aproximadamente 20°C y una humedad atmosférica relativa de aproximadamente 80%.

El ensayo se evalúa 8 días después de la inoculación. 0% significa una eficacia que corresponde a la del control sin tratar, mientras que una eficacia del 100% significa que no se observa ninguna enfermedad.

- 5 En estas condiciones, se observa protección total (100% de control de la enfermedad) con una dosis de 500 ppm de ingrediente activo con los siguientes compuestos: 1, 2, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 23, 24, 25, 28, 29, 30, 33, 36, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 48, 51, 52, 53, 61, 63, 64, 80, 81, 84, 90 y 105 según la invención, mientras que se observa una protección débil (menor que 95% de control de la enfermedad) a una dosis de 500 ppm de ingrediente activo con el compuesto del ejemplo 89 descrito en la patente internacional WO-2009/016221.

Ejemplo E: ensayo preventivo sobre *Phakopsora pachyrhizi* (roya de la soja)

Disolvente: 28,5 partes en peso de acetona

Emulsionante: 1,5 partes en peso de polioxietilenaquífeniléter

- 15 Para producir una preparación adecuada de compuesto activo, se mezcla 1 parte en peso de compuesto activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante y se diluye con agua el concentrado a la concentración deseada.

- 20 Para ensayar la actividad protectora, se pulverizan las plántulas con la preparación de compuesto activo a la velocidad de aplicación indicada. Un día después de la pulverización, las plantas se inoculan con una suspensión acuosa de esporas del agente causal de la roya de la soja (*Phakopsora pachyrhizi*). Las plantas se colocan en un invernadero a aproximadamente 20°C y una humedad atmosférica relativa del 80%.

- 25 La prueba se evalúa 11 días después de la inoculación. 0% significa una eficacia que corresponde a la de la referencia, mientras que una eficacia del 100% significa que no se observa ninguna enfermedad.

- 30 En estas condiciones, se observa de protección elevada (al menos 90% de control de la enfermedad) a protección total (100% de control de la enfermedad) a una dosis de 50 ppm de ingrediente activo con los compuestos siguientes : 3, 11, 12, 13, 16, 24, 25, 37, 38, 49 y 74 según la invención, mientras que se observa protección débil (menor del 50% de control de la enfermedad) a una dosis de 50 ppm con los compuestos de los ejemplos 397 y 402 descritos en la patente internacional WO-2007087906, 22 descrito en la patente internacional WO-2009/016218 y 89 descrito en la patente internacional WO-2009016221 y se observa protección más débil (menor que 85% de control de la enfermedad) a una dosis de 50 ppm con el compuesto del ejemplo 7 descrito en la patente internacional WO-2009/016220

Ejemplo F : ensayo curativo in vivo sobre *Blumeria graminis* (trigo)

Disolvente: 49 partes en peso de N,N-dimetilacetamida

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilaril poliglicol éter

Para producir una preparación adecuada del compuesto activo, 1 parte en peso del compuesto activo o combinación de compuestos activos se mezcla con cantidades indicadas de disolvente y emulsificante, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

Para ensayar la actividad curativa, las plantas jóvenes se espolvorean con esporas de *Blumeria graminis f.sp. tritici* y se colocan en un invernadero a una temperatura de aproximadamente 18°C y una humedad atmosférica relativa de aproximadamente 80%.

48 horas después de la inoculación, las plantas se pulverizan con la preparación del compuesto activo o combinación de compuestos activos al nivel establecido de aplicación.

Después de que se ha secado el recubrimiento por pulverización, las plantas se colocan de nuevo en un invernadero a una temperatura de aproximadamente 18°C y una humedad atmosférica relativa de aproximadamente 80% para promover el desarrollo de las pústulas de mildiú.

Las plantas se colocan en el invernadero a una temperatura de aproximadamente 18°C y una humedad atmosférica relativa de aproximadamente 80% para promover el desarrollo de las pústulas de mildiú.

Se evaluaron los ensayos 7 días después de la inoculación. 0% significa una eficacia que corresponde a la del control sin tratar, mientras que una eficacia del 100% significa que no se observa ninguna enfermedad.

En estas condiciones, se observa muy buena protección (al menos 80% de control de la enfermedad) a protección total (100% de control de la enfermedad) a una dosis de 250 ppm de ingrediente activo con los compuestos siguientes : 1, 2, 3, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 15, 29, 30, 33, 38, 39, 46, 47, 48, 50, 51, 52, 53, 61, 68, 70 y 72 según la invención, mientras que se observa una protección débil (menor que 70% de control de la enfermedad) a ninguna protección en absoluto a una dosis de 250 ppm con los compuestos del ejemplo 22 descrito en la patente internacional WO-2009/016218 y 89 descrito en la patente internacional WO-2009/016221

Ejemplo G : ensayo in vivo preventivo sobre *Sphaerotheca fuliginea* (pepino)

Disolvente: 49 partes en peso de N, N-dimetilformamida

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilaril-poliglicoléter

Para producir una preparación adecuada de compuesto activo, se mezcla 1 parte en peso de compuesto activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante y se diluye con agua el concentrado a la concentración deseada.

Para ensayar la actividad preventiva, se pulverizan las plántulas con la preparación de compuesto activo a la dosis de aplicación indicada. Después de que se ha secado el recubrimiento de pulverización, las plantas se inoculan con una suspensión acuosa de esporas de *Sphaerotheca fuliginea*. Luego las plantas se colocan en un invernadero a aproximadamente 23°C y una humedad atmosférica relativa del 70%.

Se evaluaron los ensayos 7 días después de la inoculación. 0% significa una eficacia que corresponde a la del control sin tratar, mientras que una eficacia del 100% significa que no se observa ninguna enfermedad.

En estas condiciones, se observa protección total (100% de control de la enfermedad) con una dosis de 10 ppm de ingrediente activo con los siguientes compuestos: 1, 2, 5, 6, 8, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 18, 22, 23, 24, 26, 27, 29, 32, 38, 41, 44a, 47, 49, 50, 52, 54, 62, 68, 70, 72, 73, 80, 81, 82, 83, 84, 99, 101, 111, 112, 113, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 123, 124, 126, 127, 128, 130, 131, 132, 135, 136, 137, 138, 139, 141, y 157 según la invención mientras que se observa una protección débil (menor que 85% de control de la enfermedad) a una dosis de 10 ppm de ingrediente activo con los compuestos del ejemplo 45 descritos en la patente internacional WO-2006/120224 y 89 descrito en la patente internacional WO-2009/016221.

Ejemplo H: ensayo preventivo in vivo sobre *Alternaria solani* (tomate)

Disolvente: 49 partes en peso de N, N-dimetilformamida

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilaril-poliglicoléter

Para producir una preparación adecuada de compuesto activo, se mezcla 1 parte en peso de compuesto activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante y se diluye con agua el concentrado a la concentración deseada.

Para ensayar la actividad preventiva, se pulverizan las plántulas con la preparación de compuesto activo a la dosis de aplicación indicada. Un día después de este tratamiento, se inoculan las plantas con una suspensión acuosa de esporas de *Alternaria solani*. Las plantas permanecen durante un día en una cabina de incubación a aproximadamente 22°C y una humedad atmosférica relativa del 100%. Luego las plantas se colocan en una cabina de incubación a aproximadamente 20°C y una humedad atmosférica relativa del 96%.

Se evaluaron los ensayos 7 días después de la inoculación. 0% significa una eficacia que corresponde a la del control sin tratar, mientras que una eficacia del 100% significa que no se observa ninguna enfermedad.

- 5 En estas condiciones, se observa muy buena protección (al menos 70% de control de la enfermedad) a protección total (100% de control de la enfermedad) a una dosis de 500 ppm de ingrediente activo con los compuestos siguientes : 1, 2, 3, 4, 5, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22b, 23, 24, 25, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 32, 33, 34, 35, 36, 38, 39, 40, 40a, 40b, 41, 42, 43, 44, 44a, 44b, 45, 46b, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 71, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 83, 85, 86, 87, 88, 89, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 99, 100, 101, 102, 103, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 131, 132, 133, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144 y 157.

Ejemplo I: ensayo preventivo in vivo sobre *Leptosphaeria nodorum* (trigo)

- 15 Disolvente: 49 partes en peso de N,N-dimetilacetamida

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilaril poliglicol éter

Para producir una preparación adecuada de compuesto activo, se mezcla 1 parte en peso de compuesto activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante y se diluye con agua el concentrado a la concentración deseada.

- 20 Para ensayar la actividad preventiva, los brotes se pulverizan con una preparación del compuesto activo a la dosis de aplicación indicada. Un día después de este tratamiento, las plantas se inoculan con una suspensión acuosa de esporas de *Leptosphaeria nodorum*. Las plantas permanecen durante 48 horas en una cabina de incubación a 22°C y una humedad atmosférica relativa del 100%. Después, las plantas se colocan en un invernadero a una temperatura de aproximadamente 22°C y una humedad atmosférica relativa de aproximadamente 90%.

Los ensayos se evalúan 7-9 días después de la inoculación. 0% significa una eficacia que corresponde a la del control sin tratar, mientras que una eficacia del 100% significa que no se observa ninguna enfermedad.

30

- En estas condiciones, se observa muy buena protección (al menos 70% de control de la enfermedad) a protección total (100% de control de la enfermedad) a una dosis de 500 ppm de ingrediente activo con los compuestos siguientes : 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 22a, 22b, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 38, 39, 40, 40a, 40b, 41, 42, 43, 44, 44a, 44b, 45, 46, 46a, 46b, 54, 55, 57, 58, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66,

67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 95, 96, 97, 98, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141 y 144.

5

Ejemplo J: Ensayo preventivo in vivo sobre *Puccinia recondita* (trigo)

Disolvente: 49 partes en peso de N,N-dimetilacetamida

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilaril poliglicol éter

10 Para producir una preparación adecuada de compuesto activo, se mezcla 1 parte en peso de compuesto activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante y se diluye con agua el concentrado a la concentración deseada.

15 Para ensayar la actividad preventiva, se pulverizan las plántulas con la preparación de compuesto activo a la dosis de aplicación indicada. Un día después de este tratamiento, las plantas se inoculan con una suspensión acuosa de esporas de *Puccinia recondita*. Las plantas permanecen durante 48 horas en una cabina de incubación a 22°C y una humedad atmosférica relativa del 100%. Las plantas se colocan en un invernadero a una temperatura de aproximadamente 20°C y una humedad atmosférica relativa de aproximadamente 80%.

20 Los ensayos se evalúan 7-9 días después de la inoculación. 0% significa una eficacia que corresponde a la del control sin tratar, mientras que una eficacia del 100% significa que no se observa ninguna enfermedad.

25 En estas condiciones, se observa muy buena protección (al menos 70% de control de la enfermedad) a protección total (100% de control de la enfermedad) a una dosis de 500 ppm de ingrediente activo con los compuestos siguientes : 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 22a, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 40b, 41, 42, 43, 44, 44a, 45, 46, 46a, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 68, 69, 70, 71, 72, 74, 75, 76, 77, 78, 80, 81, 82, 83, 84, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 92, 94, 95, 97, 99, 100, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144 y 157.

30

Ejemplo K: ensayo preventivo in vivo sobre *Pyrenophora teres* (cebada)

Disolvente: 49 partes en peso de N,N-dimetilacetamida

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilaril poliglicol éter

Para producir una preparación adecuada de compuesto activo, se mezcla 1 parte en peso de compuesto activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante y se diluye con agua el concentrado a la concentración deseada.

Para ensayar la actividad preventiva, se pulverizan las plántulas con la preparación de compuesto activo a la dosis de aplicación indicada. Un día después de este tratamiento, las plantas se inoculan con una suspensión acuosa de esporas de *Pyrenophora teres*. Las plantas permanecen durante 48 horas en una cabina de incubación a 22°C y una humedad atmosférica relativa del 100%. Las plantas se colocan en un invernadero a una temperatura de aproximadamente 20°C y una humedad atmosférica relativa de aproximadamente 80%.

Los ensayos se evalúan 7-9 días después de la inoculación. 0% significa una eficacia que corresponde a la del control sin tratar, mientras que una eficacia del 100% significa que no se observa ninguna enfermedad.

En estas condiciones, se observa muy buena protección (al menos 70% de control de la enfermedad) a protección total (100% de control de la enfermedad) a una dosis de 500 ppm de ingrediente activo con los compuestos siguientes : 1, 2, 3, 4, 5, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 22a, 22b, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 40a, 40b, 41, 42, 43, 44, 44a, 44b, 45, 46, 46a, 46b, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144 y 157.

Ejemplo L : ensayo in vivo preventivo sobre *Sphaerotheca fuliginea* (pepino)

Disolvente: 49 partes en peso de N, N-dimetilformamida

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilaril-poliglicoléter

Para producir una preparación adecuada de compuesto activo, se mezcla 1 parte en peso de compuesto activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante y se diluye con agua el concentrado a la concentración deseada.

Para ensayar la actividad preventiva, se pulverizan las plántulas con la preparación de compuesto activo a la dosis de aplicación indicada. Un día después de este tratamiento, las plantas se inoculan con una suspensión acuosa de esporas de *Sphaerotheca fuliginea*. Luego las plantas se colocan en un invernadero a aproximadamente 23°C y una humedad atmosférica relativa de aproximadamente 70%.

Se evaluaron los ensayos 7 días después de la inoculación. 0% significa una eficacia que corresponde a la del control sin tratar, mientras que una eficacia del 100% significa que no se observa ninguna enfermedad.

En este ensayo, los siguientes compuestos de acuerdo con la invención mostraron una eficacia del 70% o incluso mayor a una concentración de 500 ppm de ingrediente activo:

En estas condiciones, se observa muy buena protección (al menos 70% de control de la enfermedad) a protección total (100% de control de la enfermedad) a una dosis de 500 ppm de ingrediente activo con los compuestos siguientes : 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 18, 19, 20, 21, 22, 22a, 22b, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 36, 38, 39, 40, 40a, 40b, 41, 42, 43, 44, 44a, 45, 46, 46a, 46b, 54, 55, 56, 58, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144 y 157.

Ejemplo M : inhibición de Fumonisin FB1 producida por *Fusarium proliferatum*

Los compuestos se ensayaron en placas de microtitulación en medio líquido inductor de fumonisina (0,5g de extracto de malta, 1g de extracto de levadura, 1g de bacto peptone, 20 g de fructosa, 1g de KH_2PO_4 , 0,3g de $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, 0,3g de KCl, 0,05g $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ y 0,01g de $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ por litro) que contiene 0,5% de DMSO, inoculado con una suspensión de esporas concentrada de *Fusarium proliferatum* hasta una concentración final de 2000 esporas/ml.

Las placas se cubren y se incuban a una humedad elevada a 20 °C durante 5 días

En el comienzo y después de 5 días se toma la medida OD a OD620nm con lectura múltiple por pocillo (cuadrado: 3 x 3) para calcular la inhibición del crecimiento.

Después de 5 días se toman muestras de cada medio de cultivo y se diluyen 1:1000 en 50 % de acetonitrilo. Las cantidades de fumonisina FB1 de las muestras se analizaron por HPLC-MS/MS y se usaron los resultados para calcular la inhibición de la producción de FB1 en comparación a un control sin compuesto.

La HPLC-MS/MS se realizó con los siguientes parámetros:

Modo de ionización: ESI positivo

Tensión de ionpulverización: 5500V

Temperatura de gas-pulverización: 500°C.

Potencial de desolvatación: 114V

Energía de colisión: 51eV

Gas de colisión: N₂

señal MRM: 722,3 > 352,3; tiempo de permanencia 100ms

columna HPLC: Waters Atlantis T3 (unión C18 trifuncional, completamente recubierta)

Tamaño de partícula: 3µm

5 Tamaño de columna: 50x2 mm

Temperatura: 40°C.

Disolvente A: Agua+0,1% HCOOH (v/v)

Disolvente B: Acetonitrilo+0,1% HCOOH (v/v)

Flujo: 400µL/min

10 Volumen de la inyección: 5µL

Gradiente:

Tiempo [min]	A%	B%
0	90	10
2	5	95
4	5	95
4,1	90	10
9	90	10

En estas condiciones, se observa una actividad de > 80 % de inhibición de producción de Fumonisina FB1 a dosis de 50 µM de ingrediente activo con los compuestos siguientes: 2, 4, 6, 8, 9, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 35, 36, 40, 41, 42, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 56, 58, 60, 61, 62, 63, 65, 66 y 67, mientras que se observa una protección débil (menor que 55% de inhibición de la producción de Fumonisina) a ninguna actividad a una dosis de 50 µM de ingrediente activo con el compuesto del ejemplo 54 descrito en la patente internacional WO-2006/120224.

20

La inhibición del crecimiento de *Fusarium proliferatum* de estos ejemplos variaba de 27 a 84 % a 50 µM de ingrediente activo.

25 Ejemplo N : Inhibición de deoxinivalenol (DON) y acetildeoxinivalenol (Acetil-DON) producido por *Fusarium graminearum*

Los compuestos se ensayaron en placas de microtitulación en medio líquido que induce DON (1g (NH₄)₂HPO₄, 0,2g MgSO₄·7H₂O, 3g KH₂PO₄, 10g Glicerina, 5g NaCl y 40g sacarosa por litro), suplementado con 10 % de extracto de avena que contienen 0,5% DMSO, inoculado con una suspensión de esporas concentrada de *Fusarium graminearum* a una concentración final de 2000 esporas/ml.

30

La placa se cubrió y se incubó a humedad elevada a 28°C durante 7 días.

En el comienzo y después de 3 días se toma la medida OD a OD620nm con lectura múltiple por pocillo (cuadrado: 3 x 3) para calcular la inhibición del crecimiento.

Después de 7 días se añadió 1 volumen de 84/16 acetonitrilo/agua a cada pocillo y se tomó una muestra del medio líquido y se diluyó 1:100 en 10 % acetonitrilo. Las cantidades de DON y

Acetil-DON de las muestras se analizaron por HPLC-MS/MS y los resultados se usaron para calcular la inhibición de la producción DON/AcDON en comparación con un control sin compuesto.

La HPLC-MS/MS se realizó con los siguientes parámetros:

Modo de ionización: ESI negativo

Tensión de ionpulverización: -4500V

Temperatura de gas-pulverización: 500°C.

Potencial de desolvatación: -40V

Energía de colisión: -22eV

Gas de colisión: N₂

señal MRM: 355,0 > 264,9; tiempo de permanencia 150ms

columna HPLC: Waters Atlantis T3 (unión C18 trifuncional, completamente recubierta)

Tamaño de partícula: 3µm

Tamaño de columna: 50x2 mm

Temperatura: 40°C.

Disolvente A: Agua/2,5mM NH₄OAc+0,05% CH₃COOH (v/v)

Disolvente B: Metanol/2,5mM NH₄OAc+0,05% CH₃COOH (v/v)

Flujo: 400µL/min

Volumen de la inyección: 11µL

Gradiente:

Tiempo [min]	A%	B%
0	100	0
0,75	100	0
1,5	5	95
4	5	95
5	100	0
10	100	0

En estas condiciones, se observa una actividad de > 80 % de inhibición de producción de DON/Acetil-DON a dosis de 50 µM de ingrediente activo con los compuestos siguientes: 18, 22, 26, 40, 44, 46, 47, 48, 50, 51, 54, 58, 62, 63, 65 y 66.

La inhibición del crecimiento de *Fusarium graminearum* de estos ejemplos variaba de 14 a 100 % a 50 µM de ingrediente activo.

Ejemplo O : inhibición de aflatoxinas producidas por *Aspergillus parasiticus*

Los compuestos se ensayaron en placas de microtitulación (fondo transparente y plano negro de 96 pocillos) en medio líquido que induce Aflatoxina (20g sacarosa, extracto de levadura 4g, KH_2PO_4 1g, y $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,5g por litro), suplementado con 20mM de CavaSol (hidroxipropil-beta-ciclodextrina) y que contiene 1% de DMSO. El ensayo comienza inoculando el medio con una suspensión de esporas concentrada de *Aspergillus parasiticus* a una concentración final de 1000 esporas/ml.

La placa se cubre y se incuba a 20°C durante 7 días.

Después de 7 días de cultivo, se toma la medida OD a $\text{OD}_{620\text{nm}}$ con lectura múltiple por pocillo (círculo: 4 x 4) con un Infinite 1000 (Tecan) para calcular la inhibición del crecimiento. En el mismo tiempo se toma la medida de la fluorescencia del fondo a $\text{Em}_{360\text{nm}}$ y $\text{Ex}_{426\text{nm}}$ con lectura múltiple por pocillo (cuadrado: 3 x 3) para calcular la inhibición de la formación de aflatoxina.

En estas condiciones, se observa una actividad de > 80 % de inhibición de producción de aflatoxinas a dosis de 50 μM de ingrediente activo con los compuestos siguientes: 1, 2, 3, 6, 8, 9, 11, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 22, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36, 38, 39, 40, 42, 43, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 65 y 66.

La inhibición del crecimiento de *Fusarium graminearum* de estos ejemplos también fue > 80% a 50 μM de ingrediente activo.

Ejemplo P : ensayo de inyección sobre *Boophilus microplus*

Disolvente: sulfóxido de dimetilo

Para obtener una preparación adecuada de compuesto activo, se disuelven 10 mg de compuesto activo en 0,5 ml de disolvente y el concentrado se diluye con disolvente hasta la concentración deseada. Cinco garrapatas hembra adultas engordadas (*Boophilus microplus*) se inyectan con 1 μl de disolución de compuesto en el abdomen. Las garrapatas se transfieren en placas de réplica y se incuban en una cámara climática durante un período de tiempo. Se monitoriza la deposición de huevos de huevos fértiles.

Después de 7 días, se determina la mortalidad en %. 100 % significa que todos los huevos eran infértiles; 0 % significa que todos los huevos eran fértiles.

En este ensayo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación mostraban buena actividad de $\geq 80\%$ a una tasa de aplicación de 20 μg de ingrediente activo /animal: 4, 5, 6, 7, 12, 29 y 30.

Ejemplo Q : ensayo de aplicación por pulverización sobre *Tetranychus urticae*

Disolvente: 78,0 partes en peso de acetona

1,5 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 0,5 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

- 5 Para obtener una preparación adecuada del compuesto activo, se mezcla 1 parte en peso de compuesto activo con la cantidad establecida de disolvente y emulsificante, y el concentrado se diluye con agua que contiene emulsificante hasta la concentración deseada. Las judías verdes (*Phaseolus vulgaris*) que se infestan considerablemente con todas las fases de la spidermite con dos manchas (*Tetranychus urticae*), se pulverizan con una preparación del ingrediente
- 10 activo a la concentración deseada.

Después de 6 días, se determina la mortalidad en %. 100% significa que todos los ácaros han sido exterminados y 0% significa que no se ha exterminado ningún ácaro.

- 15 En este ensayo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación mostraban buena actividad de $\geq 80\%$ a una tasa de aplicación de 500 μ g de ingrediente activo /ha: 1, 5, 6, 30 y 40.

Ejemplo R : ensayo sobre *Meloidogyne incognita*

Disolvente: 80,0 partes en peso de acetona

- 20 Para producir una preparación adecuada de compuesto activo, se mezcla 1 parte en peso de compuesto activo con la cantidad indicada de disolvente y el concentrado se diluye con agua que contiene emulsificante a la concentración deseada.

Los recipientes se rellenan con arena, una disolución del ingrediente activo, una suspensión que contiene huevos y larvas de *Meloidogyne incognita* y semillas de lechuga. Las semillas de lechuga germinan y los semilleros crecen. Se desarrollan vesículas en las raíces.

- 25 Después de 14 días la actividad nematocida se determina en la base del porcentaje de formación de vesículas. 100% significa que no se encontraron vesículas; 0% significa que el número de vesículas encontradas en las raíces de las plantas tratadas era igual al de las plantas de control sin tratar.

- 30 En este ensayo, el siguiente compuesto de los ejemplos de preparación mostraba buena actividad de $\geq 80\%$ a una tasa de aplicación de 20ppm de ingrediente activo: 6.

El ejemplo 45 descrito en la patente internacional WO-2006/120224 corresponde a N-([3-cloro-5-(trifluorometil)piridin-2-il]metil)-N-ciclopropil-5-fluoro-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxamida.

El ejemplo 54 descrito en la patente internacional WO-2006/120224 corresponde a N-[[3-cloro-5-(trifluorometil)piridin-2-il]metil]-N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida.

5 El ejemplo 397 descrito en la patente internacional WO-2007/087906 corresponde a N-[2-cloro-6-(trifluorometil)bencil]-N-ciclopropil-5-fluoro-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxamida.

El ejemplo 402 descrito en la patente internacional WO-2007/087906 corresponde a N-ciclopropil-5-fluoro-N-(2-iodobencil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxamida.

El ejemplo 414 descrito en la patente internacional WO-2007/087906 corresponde a N-ciclopropil-N-[1-(3,5-diclorofenil)etil]-5-fluoro-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxamida.

10 El ejemplo 89 descrito en la patente internacional WO-2009/016221 corresponde a N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-N-[1-(1-naftil)etil]-1H-pirazol-4-carboxamida.

El ejemplo 22 descrito en la patente internacional WO-2009/016218 corresponde a N-ciclopropil-5-fluoro-N-(6-isopropoxi-1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-il)-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxamida.

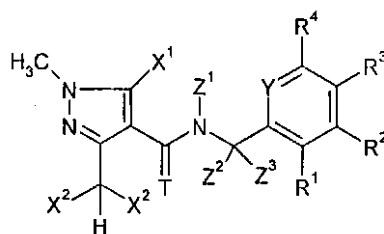
15 El ejemplo 7 descrito en la patente internacional WO-2009/016220 corresponde a N-ciclopropil-5-fluoro-1,3-dimetil-N-[2-(trimetilsilil)bencil]-1H-pirazol-4-carboxamida.

Estos resultados muestran que los compuestos según la invención tienen una actividad biológica mucho mejor que los compuestos estructuralmente más cercanos descritos en las solicitudes internacionales WO-2006/120224, WO-2007/087906, WO-2009/016218, WO-2009/016220 y WO-2009/016221.

20

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula (I)



(I)

en donde

- Y representa CR⁵ o N;
- T representa S o O ;
- X¹ y X², que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de cloro o de flúor ;
- Z¹ representa un ciclopropilo no sustituido o un ciclopropilo sustituido con hasta 2 átomos o grupos que pueden ser iguales o diferentes y que pueden seleccionarse de la lista consistente en átomos de halógeno; ciano; alquilo(C₁-C₈); o halogenoalquilo C₁-C₈ que comprende hasta 9 átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes;
- Z² y Z³, que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; alquilo(C₁-C₈) sustituido o sin sustituir ; alqueno(C₂-C₈) sustituido o sin sustituir ; alquino(C₂-C₈) sustituido o sin sustituir ; ciano; isonitrilo ; nitro; un átomo de halógeno; alcoxi(C₁-C₈) sustituido o sin sustituir ; alqueno(C₂-C₈) sustituido o sin sustituir ; alquino(C₂-C₈) sustituido o sin sustituir ; cicloalquilo(C₃-C₇) sustituido o sin sustituir ; alquilo(C₁-C₈)-sulfanilo sustituido o sin sustituir ; alquilo(C₁-C₈)-sulfonilo sustituido o sin sustituir ; alquilo(C₁-C₈)-sulfinilo sustituido o sin sustituir ; amino; alquilo(C₁-C₈)-amino sustituido o sin sustituir ; dialquilo(C₁-C₈)-amino sustituido o sin sustituir ; alcoxi(C₁-C₈)-carbonilo sustituido o sin sustituir ; alquilo(C₁-C₈)-carbamoilo sustituido o sin sustituir ; dialquilo(C₁-C₈)-carbamoilo sustituido o sin sustituir ; o N-alquilo-C₁-C₈-alcoxicarbamoilo sustituido o sin sustituir ; o Z³ y R¹ junto con los átomos consecutivos a los que están unidos forman un carbo- o

hetero-ciclo parcialmente saturado, de 5, 6 ó 7 miembros, sustituido o sin sustituir que comprende hasta 3 heteroátomos y Z^2 es como se describe en la presente memoria; o Z^2 y Z^3 junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un cicloalquilo C_3-C_7 sustituido o no sustituido;

5

- R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 , que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno; nitro; ciano; isonitrilo; hidroxilo; sulfanilo; amino; pentafluoro- λ 6-sulfanilo; alquilo(C_1-C_8) sustituido o sin sustituir; halogenoalquilo C_1-C_8 que comprende hasta 9 átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes; alquil(C_1-C_8)-amino sustituido o sin sustituir; dialquil(C_1-C_8)-amino sustituido o sin sustituir; alcoxi(C_1-C_8) sustituido o sin sustituir; halogenoalcoxi C_1-C_8 que comprende hasta 9 átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes; alcoxi(C_1-C_8)-alquilo (C_1-C_8); alquil(C_1-C_8)-sulfanilo sustituido o sin sustituir; halogenoalquil (C_1-C_8)sulfanilo que comprende hasta 9 átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes; alquenilo(C_2-C_8) sustituido o sin sustituir; halogenoalquenilo C_2-C_8 que comprende hasta 9 átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes; alquinilo(C_2-C_8) sustituido o sin sustituir; halogenoalquinilo C_2-C_8 que comprende hasta 9 átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes; alqueniloxi(C_2-C_8) sustituido o sin sustituir; halogenoalqueniloxi C_2-C_8 que comprende hasta 9 átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes; alquiniloxi(C_2-C_8) sustituido o sin sustituir; halogenoalquiniloxi C_2-C_8 que comprende hasta 9 átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes; cicloalquilo(C_3-C_7) sustituido o sin sustituir; halogenocicloalquilo C_3-C_7 que comprende hasta 9 átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes; cicloalquilo C_3-C_7 -alquilo- C_1-C_8 sustituido o sin sustituir cicloalquilo C_3-C_7 -alquenilo- C_2-C_8 sustituido o sin sustituir cicloalquilo C_3-C_7 -alquinilo- C_2-C_8 sustituido o sin sustituir cicloalquilo C_3-C_7 -cicloalquilo C_3-C_7 sustituido o sin sustituir; alquilo C_1-C_8 -cicloalquilo C_3-C_7 sustituido o sin sustituir formilo; formiloxi; formilamino; carboxi; carbamoilo; N-hidroxycarbamoilo; carbamato; alquil(C_1-C_8)hidroxiimino; alquil(C_1-C_8)-carbonilo sustituido o sin sustituir; halogenoalquil (C_1-C_8)carbonilo que comprende hasta 9 átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes; alquil(C_1-C_8)-carbamoilo sustituido o sin sustituir; dialquil(C_1-C_8)-carbamoilo sustituido o sin sustituir; N-(sustituido o sin sustituir alquiloxi(C_1-C_8))carbamoilo; alcoxi(C_1-C_8)-carbamoilo sustituido o sin sustituir; N-(sustituido o sin sustituir alquilo(C_1-C_8))- (sustituido o sin sustituir alcoxi(C_1-C_8))-carbamoilo; alcoxi(C_1-C_8)-carbonilo sustituido o sin sustituir; halogenoalcoxi (C_1-C_8)carbonilo que comprende hasta 9 átomos de

10

15

20

25

30

35

- halógeno que pueden ser iguales o diferentes; alquilamino(C₁-C₈)-carbonilo sustituido o sin sustituir ; dialquilamino(C₁-C₈)-carbonilo sustituido o sin sustituir ; alquil(C₁-C₈)-carboniloxi sustituido o sin sustituir ; halogenoalquil (C₁-C₈)carboniloxi que comprende hasta 9 átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes; alquil(C₁-C₈)-carbonilamino sustituido o sin sustituir ; halogenoalquil (C₁-C₈)carbonilamino que comprende hasta 9 átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes; alquil(C₁-C₈)-aminocarboniloxi sustituido o sin sustituir ; dialquil(C₁-C₈)-aminocarboniloxi sustituido o sin sustituir ; alquiloxi(C₁-C₈)-carboniloxi sustituido o sin sustituir ; alquil(C₁-C₈)-sulfinilo sustituido o sin sustituir ; halogenoalquilsulfinilo C₁-C₈ que comprende hasta 9 átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes; alquil(C₁-C₈)-sulfonilo sustituido o sin sustituir ; halogenoalquilsulfonilo C₁-C₈ que comprende hasta 9 átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes; alcoxi(C₁-C₈)-imino sustituido o sin sustituir ; (alcoxi (C₁-C₈)-imino)-alquilo (C₁-C₈); (alqueniloxi(C₁-C₈)-imino)-alquilo(C₁-C₈) sustituido o sin sustituir; (alquinil C₁-C₈-oxiimino)-alquilo(C₁-C₈); un (bencilloxiimino)-alquilo(C₁-C₈) ; tri(alquil(C₁-C₈) sustituido o sin sustituir)sililo ; tri(alquil C₁-C₈ sustituido o sin sustituir)silil-alquilo C₁-C₈ ; benciloxi que puede estar sustituido por hasta 5 grupos Q; bencilsulfanilo que puede estar sustituido por hasta 5 grupos Q; bencilamino que puede estar sustituido por hasta 5 grupos Q; arilo que puede estar sustituido por hasta 7 grupos Q; ariloxi que puede estar sustituido por hasta 7 grupos Q; arilamino que puede estar sustituido por hasta 7 grupos Q; arilsulfanilo que puede estar sustituido por hasta 7 grupos Q; aril-alquilo C₁-C₈ que puede estar sustituido con hasta 7 grupos Q; aril-alquenilo(C₂-C₈) que puede estar sustituido con hasta 7 grupos Q; aril-alquinilo C₂-C₈ que puede estar sustituido con hasta 7 grupos Q; piridinilo que puede estar sustituido con hasta 4 grupos Q; piridiniloxi que puede estar sustituido con hasta 4 grupos Q; aril-cicloalquilo C₃-C₇ que puede estar sustituido con hasta 7 grupos Q ; o
- Dos sustituyentes vecinos R junto con los átomos de carbono consecutivos a los que están unidos forman un carbo- o hetero-ciclo saturado de 5 ó 6 miembros sustituido o sin sustituir que comprende hasta 3 heteroátomos y los otros sustituyentes R son como se describen en la presente memoria; o
- R¹ y Z³ junto con los átomos consecutivos a los que están unidos forman un carbo- o hetero-ciclo parcialmente saturado, de 5,6 ó 7 miembros, sustituido o sin sustituir que comprende hasta 3 heteroátomos y R² a R⁵ son como se describen en la presente memoria;

- Q, que puede ser igual o diferente, representa un átomo de halógeno; ciano; nitro; alquilo(C₁-C₈); alcoxi(C₁-C₈); alquil (C₁-C₈)sulfanilo; halogenoalquilo C₁-C₈ que comprende hasta 9 átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes; halogenoalcoxi C₁-C₈ que comprende hasta 9 átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes; alquil tri(C₁-C₈)sililo o alquil tri(C₁-C₈) alquilo (C₁-C₈)sililo;

con la condición que cuando Y representa N, y T representa O, y Z¹ representa un grupo ciclopropilo, y R¹ representa un átomo de cloro y R³ representa un grupo trifluorometilo, y R² y R⁴ representa un átomo de hidrógeno, entonces al menos uno de los sustituyentes Z² o Z³ no es un átomo de hidrógeno, así como sales, N-óxidos, complejos metálicos, complejos metaloidicos e isómeros geométricos u ópticamente activos de los mismos.

2. Un compuesto según la reivindicación 1 donde Y representa CR⁵.

3. Un compuesto según la reivindicación 1 donde Y representa N.

4. Un compuesto de acuerdo una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que T representa O.

5. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 donde X¹ representa un átomo de flúor.

6. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 donde X² representa un átomo de flúor.

7. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 donde Z¹ representa un ciclopropilo sin sustituir.

8. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 donde Z² y Z³ representan independientemente un átomo de hidrógeno o un metilo.

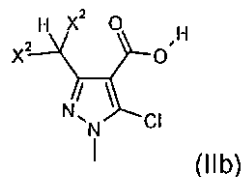
9. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 donde Z² representa un átomo de hidrógeno y Z³ representa un átomo de hidrógeno o un metilo.

10. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 , que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno ; un átomo de halógeno; alquilo(C_1-C_8) sustituido o sin sustituir ; halogenoalquilo C_1-C_8 que comprende hasta 9 átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes; cicloalquilo(C_3-C_7) sustituido o sin sustituir ; tri(alquil (C_1-C_8))sililo; o alquilsulfanilo C_1-C_8 sustituido o sin sustituir.

11. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 donde el sustituyente R^1 representa un átomo de halógeno; alquilo(C_1-C_8); halogenoalquilo C_1-C_8 que comprende hasta 9 átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes; cicloalquilo (C_3-C_7); tri(alquil(C_1-C_8))sililo o halogenoalquil(C_1-C_8)sulfanilo que comprende hasta 9 átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes.

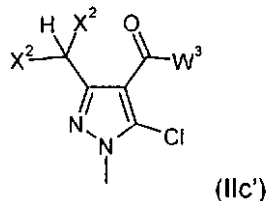
12. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 en donde los sustituyentes R^1 y R^5 , que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de halógeno ; alquilo(C_1-C_8); halogenoalquilo C_1-C_8 que comprende hasta 9 átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes; cicloalquilo C_3-C_7 ; tri(alquil(C_1-C_8))sililo o halogenoalquil(C_1-C_8)sulfanilo que comprende hasta 9 átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes.

13. Un compuesto de fórmula (IIb)



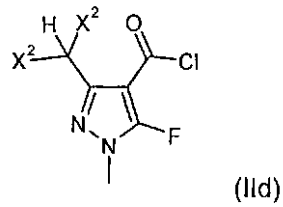
en la que X^2 representa un átomo de cloro o flúor, preferiblemente un átomo de flúor;

14. Un compuesto de fórmula (IIc')



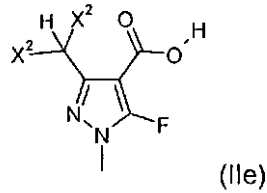
en la que X^2 representa un átomo de cloro o flúor, preferiblemente un átomo de flúor; y W^3 representa un átomo de halógeno, preferiblemente un átomo de cloro.

15. Un compuesto de fórmula (IId)



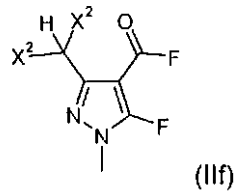
en la que X^2 representa un átomo de cloro o flúor, preferiblemente un átomo de flúor;

5 16. Un compuesto de fórmula (IIe)



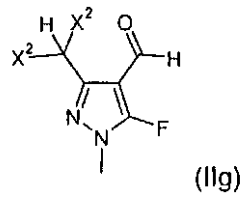
en la que X^2 representa un átomo de cloro o flúor, preferiblemente un átomo de flúor.

10 17. Un compuesto de fórmula (IIf)



en la que X^2 representa un átomo de cloro o flúor, preferiblemente un átomo de flúor.

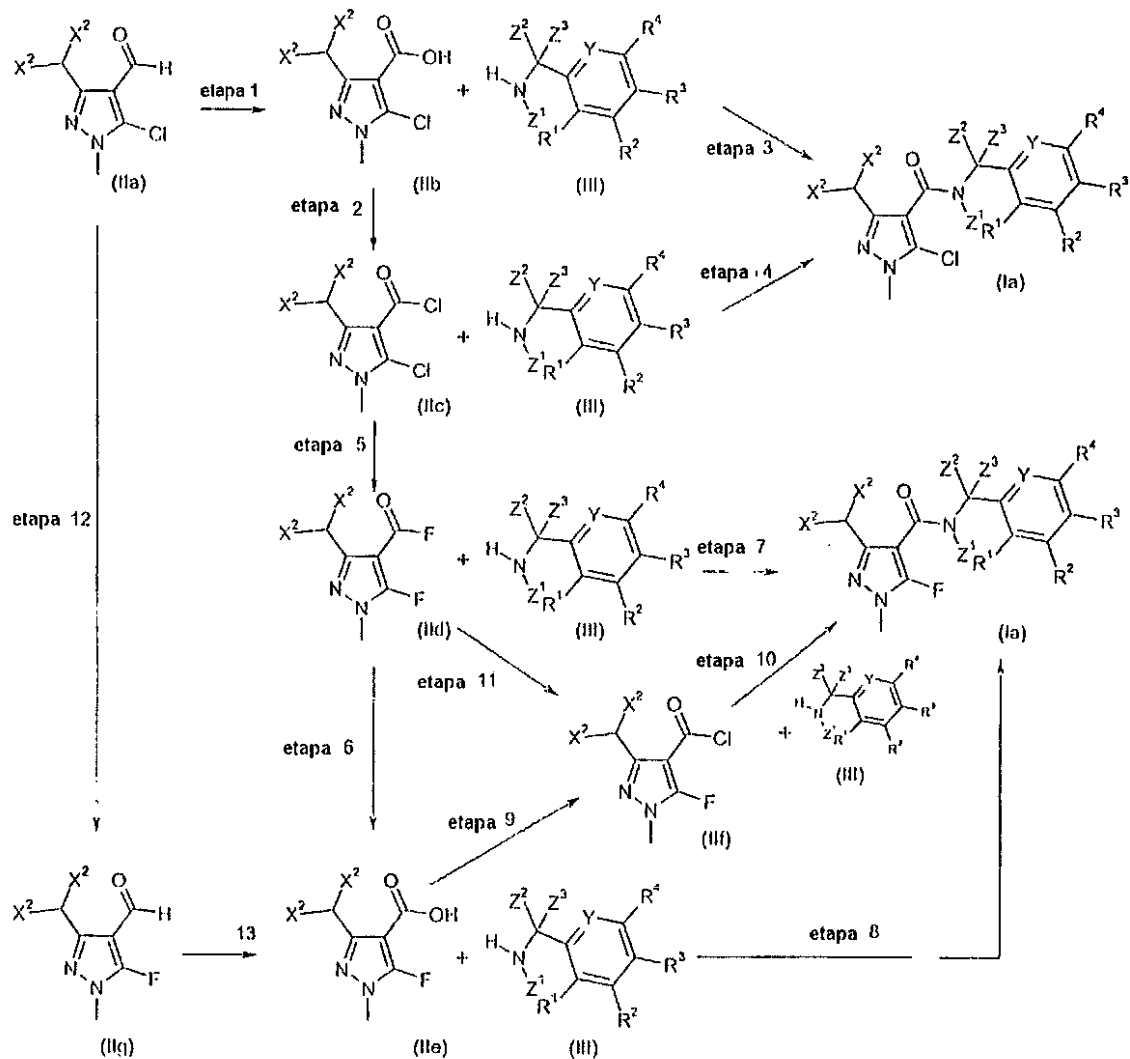
15 18. Un compuesto de fórmula (IIg)



en la que X^2 representa un átomo de cloro o flúor, preferiblemente un átomo de flúor.

20 19. Una composición fungicida que comprende, como ingrediente activo, una cantidad eficaz de un compuesto de fórmula (I) de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 12 y un soporte, vehículo o carga aceptable desde un punto de vista agrícola.

20. Un procedimiento para la preparación de un compuesto de fórmula (I) según las reivindicaciones 1 a 12 y de compuestos según las reivindicaciones 13 a 18, según el esquema siguiente :



5 en donde

Z¹, Z², Z³, R¹, R², R³, R⁴, Y y X² son como se definen en las reivindicaciones 1 a 12.

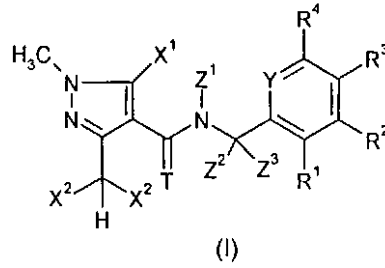
21. Un método para controlar los hongos fitopatógenos de los cultivos, caracterizado porque se aplica una cantidad eficaz en el sector agronómico y sustancialmente no fitotóxica de un compuesto de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 12 o de una composición según la reivindicación 19 en el suelo en el que crecen o pueden crecer las plantas, en las hojas y/o en

los frutos o en las semillas de las plantas.

22. Uso de compuestos de fórmula (I) según las reivindicaciones 1 a 12 o una composición según la reivindicación 19 para luchar contra hongos fitopatogénicos de cultivos y/o para la reducción de micotoxinas en plantas y partes de plantas y/o como insecticida y/o nematicida.

RESUMEN

La presente invención se refiere a derivados de fórmula (1), donde Y representa CR⁵ o N, T
 5 representa S u O, X1 y X2 representa un átomo de cloro o de flúor y Z1 representa un
 ciclopropilo sustituido o sin sustituir ; Su procedimiento de preparación, su uso como agentes
 activos fungicidas y/o antimicotoxinas y/o insecticidas y/o nematocidas, particularmente en
 forma de composiciones fungicidas, y a métodos para luchar contra hongos fitopatogénicos,
 particularmente de plantas, usando estos compuestos o composiciones.



ARCHIVADO EL 13 DE AGOSTO 2010
RADICACION N: 10-099960

Traducción Oficial Inglés-Español

Bayer CropScience AG

Poder de Abogado
Ver Traducción al español en el documento original adjunto.
Dado y firmado en
El 12 de Marzo de 2008

No. 388 del registro del documento para el 2008

Por la presente verifico las firmas de

Dr. Robert Krieg
y
Dr. Alexander Nowak

cuya dirección registrada es como sigue:

Bayer CropScience AG
Planificación y Administración de Negocios
Legales & Patentes
Patentes y Licencias
Building 6100
Alfred-Noble Straße 50
40789 Monheim, Alemania

quienes son individualmente representantes autorizados de Bayer CropScience AG y a quienes conozco personalmente

que fueron suscritas ante mí en la página anterior debajo del nombre impreso de la compañía; y confirmo que después de inspeccionar el registro comercial del tribunal local de Dusseldorf, están registrados en la Sección HRB 46985 como representantes individualmente autorizados.

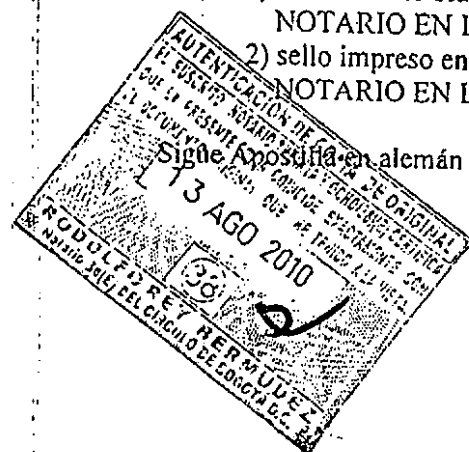
También certifico que Bayer CropScience AG, involucrada en esta certificación, es una compañía activa y existente como entidad legal.

Leverkuseen, Marzo 12 de 2008

Sellos: 1) sello lacrado blanco en alto relieve que dice: KLAUS STRIEWSKI -
NOTARIO EN LEVERKUSEN

2) sello impreso en azul que dice: KLAUS STRIEWSKI -
NOTARIO EN LEVERKUSEN

Signe Aposuñá en alemán con traducción oficial adjunta



Revolución
6694/78
Minjusticia

Comandante Pascual Tejeda
TRADUCTORA OFICIAL
ENGLISH - FRENCH - SPANISH
ANGLAIS - FRANÇAIS - ESPAGNOL

APOSTILLE

(Convention de la Haye du 5 octobre 1961)

1. País: Rep. Federal de Alemania

El presente documento público

2. ha sido firmado por Klaus Striewski

3. actuando en calidad de: notario público

4. lleva el sello / estampilla de: notario Klaus Striewski en Leverkusen

Certificado

5. en: Colonia

6. el: 20 de marzo de 2008

7. por: el vicepresidente del Tribunal Regional de Colonia

8. bajo el No.: 1424/08

9. Sello:

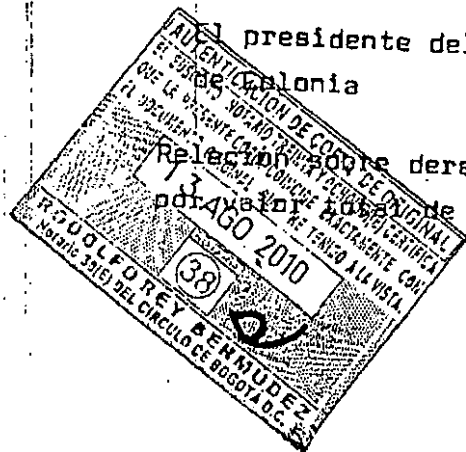
10. Firmado:

El presidente del Tribunal Regional de Colonia

Caliebe

Relección sobre derechos judiciales

por 69.02 Euros *



Adolf Watzke

Adolf Watzke

Traductor oficial

Res. 2433 Min. Justicia

BAKER & MCKENZIE



Baker & McKenzie Colombia S.A.
Av. 82 No. 10 - 62 6th Floor
Bogotá, Colombia

NIT: 900.034.906-9
Tel: +57 1 634 1500
Fax: +57 1 376 2211
www.bakernet.com

POWER OF ATTORNEY

The undersigned,

BAYER CROPSCIENCE AG

domiciled in

Alfred-Nobel-Strasse 50,
40789 Monheim Am Rhein
Germany

declares that it hereby grants to

**ALVARO CORREA-ORDOÑEZ and/or
OLGA GEORGETTE OTERO and/or
RICARDO METKE and/or
JUAN PABLO CONCHA**

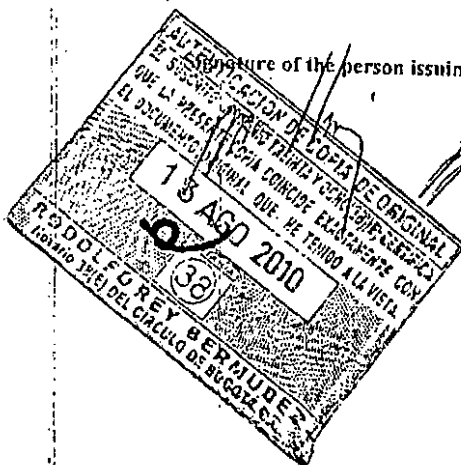
with domicile at Av. 82 No. 10 - 62, 6Th floor, of Bogotá D. C., Colombia, a full and sufficient power of attorney to obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative contentious and judicial, as well as before Arbitration Court, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models, industrial designs, integrated circuits, layout-designs and vegetal varieties; the registration of trademarks, denominations of origin, commercial names, trade emblems, slogans and domain names; its renewal, assignments, change of name or domicile, voluntary cancellation; and the registration of licenses of use of the above rights; b) Processes of protection to the consumer, unfair competition, oppositions, cancellations, nullity, precautionary injunctions, infringement, granting of licenses, writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal, an administrative processes relating to those rights. And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

I hereby ratify all actions previously taken on behalf of this company by the aforementioned attorneys with respect to the mentioned matters.

Done and subscribed in

On the 12th day of March of 2008

Signature of the person issuing the Power



PODER DE ABOGADO

La abajo firmada,

BAYER CROPSCIENCE AG

domiciliada en

Alfred-Nobel-Strasse 50,
40789 Monheim Am Rhein
Alemania

declara por el presente que otorga a

**ALVARO CORREA-ORDOÑEZ y/o
OLGA GEORGETTE OTERO y/o
RICARDO METKE y/o
JUAN PABLO CONCHA**

con domicilio en la Av. 82 No. 10 - 62 Piso 6 en Bogotá D. C., Colombia, poder especial amplio y suficiente, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera autoridades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, diseños industriales, esquemas de trazado de circuitos integrados y variedades vegetales; el registro de marcas, denominaciones de origen, nombres comerciales, enseññas, lemas comerciales y nombres de dominio; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Los procesos para la protección del consumidor, competencia desleal, oposiciones, cancelaciones, nulidades, medidas cautelares, infracciones, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, y en general procesos civiles, penales, administrativos relacionados con estos derechos. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del caso, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiosos.

Igualmente, ratifico todo lo actuado hasta el momento en los mismos asuntos, por cualquiera de los mencionados apoderados en representación de ésta sociedad.

Dado y firmado en

A los 12 días del mes de Marzo de 2008

Firma de la persona que firma el Poder

No. 388 of the document register for 2008

herewith verify the signatures of

Dr. Robert Krieg
and
Dr. Alexander Nowak

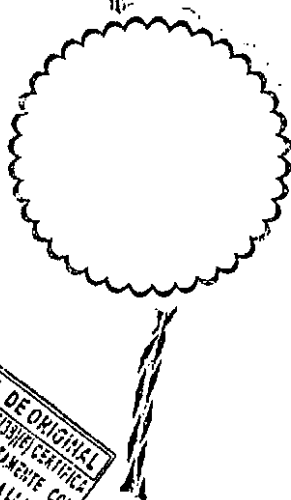
of the following business address:
Bayer CropScience AG
Business Planning and Administration
Law & Patents
Patents and Licensing
Building 6100
Alfred-Nobel-Straße 50
40789 Monheim, Germany

who are severally authorised representatives of
Bayer CropScience AG and are known personally to me

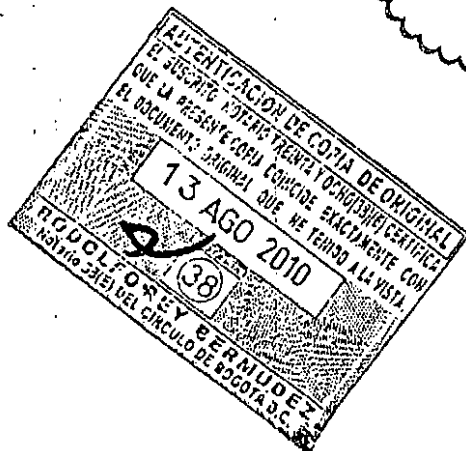
which were subscribed today in my presence of the previous page beneath the typewritten
company name, and confirm that, having today inspected the commercial register of the local
court in Düsseldorf, are recorded in Section HRB 46985 as severally authorised
representatives.

I verify that Bayer CropScience AG involved in this certification is active and exists as legal
entity.

Leverkusen, den 12. März 2008



Notary Public



APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land: Bundesrepublik Deutschland

Diese öffentliche Urkunde

2. ist unterschrieben von Klaus Striowski

3. in seiner Eigenschaft als Notar

4. Sie ist versehen mit dem Siegel des ^{Stempel}
Notars Klaus Striowski in Leverkusen

Bestätigt

5. in Köln

6. am 20.03.2008

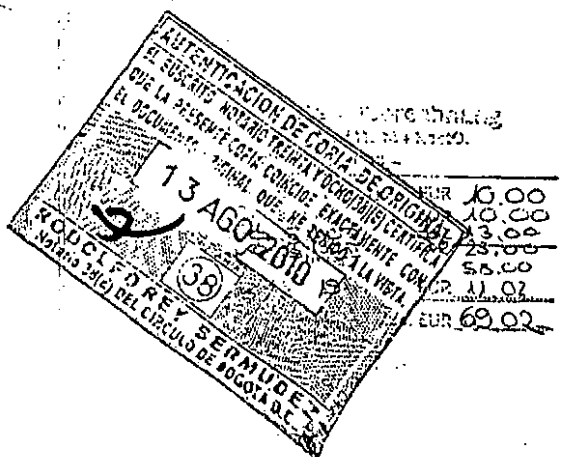
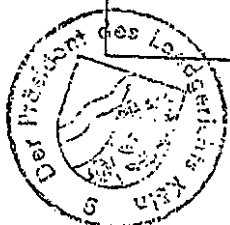
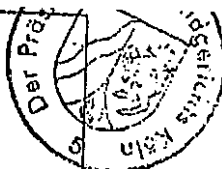
7. durch den Vicepräsidenten des Landgerichts Köln

8. unter Nr. 1424/08

9. Stempel

10. Unterschrift

Caliebe
Caliebe





No. 11-156928- -00000-0000

Fecha: 2011-11-17 16:02:34 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 189

LISTA DE CHEQUEO
ADMISIÓN A TRÁMITE - NUEVAS CREACIONES

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00

☐	Indicación que se solicita una patente.
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Descripción de la invención
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
Completa ☒	Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☐

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☒	Indicación que se solicita una PCT
☒	Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
☒	Dibujos de ser estos pertinentes
☒	Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
Completa ☒	Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita Diseño industrial
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita un esquema de trazado
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica de un esquema de trazado
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐