

OP



Industria y Comercio

S U P E R I N T E N D E N C I A

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

[Handwritten signature]

06-55080

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO

PIRAZOLOPIRIMIDINAS

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

C07D 487/04

71. SOLICITANTE

BAYER CONSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO

MONHEIM 40789, REPUBLICA FEDERAL DE ALEMANIA

74. APODERADO

EMILIO FERRERO

C.C. 438,019 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D. C.,


Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

 SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
 Rad: 08-055080-00000-0000
 Fe: 2006-08-07 17:45:54 Dep. 2020 NUECREACIONES
 Tit. 11 PATENTE
 Ene. 378 FABRICACIONAL
 Act 411 PRESENTACION Folios: 174

**FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL**
SOLICITUD DE:

- 1 ☒ Patente de Invención. ☐ Patente de Modelo de Utilidad.
☒ Capítulo I. ☐ Capítulo II.

2 SOLICITANTE (71)	Nombre: BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESSELLSCHAFT sociedad constituida y existente bajo las leyes de: República Federal de Alemania Dirección: Alfred-Nobel Strasse 50, Monheim 40789 República Federal de Alemania Domicilio: Monheim 40789 República Federal de Alemania	IDENTIFICACIÓN C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número _____										
3 REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: EMILIO FERRERO Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35 Teléfono: 347 36 11 Fax: 211 86 50 E-mail: <u>clientes@camyp.com.</u> Domicilio: Bogotá, Colombia.	IDENTIFICACIÓN C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número <u>438.019</u> T.P <u>31.929</u>										
4 INVENTOR (ES) (72)	<table border="0"> <tr> <td> 1. Olaf GEBAUER Jesultengasse 111, Köln 50737 República Federal de Alemania </td> <td> 2. Ulrich HEINEMANN Jesuitengasse 111, Köln 50737, República Federal de Alemania </td> </tr> <tr> <td> 3. Herbert GAYER Sandstrasse 86, Monheim am Rhein 40789, República Federal de Alemania </td> <td> 4. Stefan HERRMANN Vimeburgstrasse 4a, Langenfeld 40764, República Federal de Alemania </td> </tr> <tr> <td> 5. Hans-Ludwig ELBE Dasnöckel 59, Wuppertal 42329, República Federal de Alemania </td> <td> 6. Stefan HILLEBRAND Lothringer Strasse 22, Neuss 41482, República Federal de Alemania </td> </tr> <tr> <td> 7. Ulrike WACHENDORFF-NEUMANN Oberer Markenweg 85, Neuwied 56586, República Federal de Alemania </td> <td> 8. Ronald EBBERT Nicolaus-Kopernikus Strasse 13, Monheim 40789, República Federal de Alemania </td> </tr> <tr> <td> 9. Karl-Helz KUCK Pastor-Löh Strasse 30a, Langenfeld 40764, República Federal de Alemania </td> <td> 10. Peter DAHMEN Alterbrückerstrasse 61, Neuss 41470, República Federal de Alemania </td> </tr> </table>		1. Olaf GEBAUER Jesultengasse 111, Köln 50737 República Federal de Alemania	2. Ulrich HEINEMANN Jesuitengasse 111, Köln 50737, República Federal de Alemania	3. Herbert GAYER Sandstrasse 86, Monheim am Rhein 40789, República Federal de Alemania	4. Stefan HERRMANN Vimeburgstrasse 4a, Langenfeld 40764, República Federal de Alemania	5. Hans-Ludwig ELBE Dasnöckel 59, Wuppertal 42329, República Federal de Alemania	6. Stefan HILLEBRAND Lothringer Strasse 22, Neuss 41482, República Federal de Alemania	7. Ulrike WACHENDORFF-NEUMANN Oberer Markenweg 85, Neuwied 56586, República Federal de Alemania	8. Ronald EBBERT Nicolaus-Kopernikus Strasse 13, Monheim 40789, República Federal de Alemania	9. Karl-Helz KUCK Pastor-Löh Strasse 30a, Langenfeld 40764, República Federal de Alemania	10. Peter DAHMEN Alterbrückerstrasse 61, Neuss 41470, República Federal de Alemania
1. Olaf GEBAUER Jesultengasse 111, Köln 50737 República Federal de Alemania	2. Ulrich HEINEMANN Jesuitengasse 111, Köln 50737, República Federal de Alemania											
3. Herbert GAYER Sandstrasse 86, Monheim am Rhein 40789, República Federal de Alemania	4. Stefan HERRMANN Vimeburgstrasse 4a, Langenfeld 40764, República Federal de Alemania											
5. Hans-Ludwig ELBE Dasnöckel 59, Wuppertal 42329, República Federal de Alemania	6. Stefan HILLEBRAND Lothringer Strasse 22, Neuss 41482, República Federal de Alemania											
7. Ulrike WACHENDORFF-NEUMANN Oberer Markenweg 85, Neuwied 56586, República Federal de Alemania	8. Ronald EBBERT Nicolaus-Kopernikus Strasse 13, Monheim 40789, República Federal de Alemania											
9. Karl-Helz KUCK Pastor-Löh Strasse 30a, Langenfeld 40764, República Federal de Alemania	10. Peter DAHMEN Alterbrückerstrasse 61, Neuss 41470, República Federal de Alemania											
5 PCT (86)	Solicitud Internacional No. <u>PCT/EP2004/013931</u> Fecha: <u>8 de diciembre de 2004</u> Publicación Internacional No. <u>WO 2005/056556 A1</u> Fecha: <u>23 de junio de 2005</u>											
6 Título (54)	<u>PIRAZOLOPIRIMIDINAS</u>											

7

Clasificación Internacional (51) C07D 487/04

8

PrioridadSI ☒ NO ☐**(33) País de Origen**DE**(32) Fecha**10 de diciembre de 2003**(31) Número de Solicitud**103 57 568.5

9

Comprobante de pago No.: 06- 38.524**Fecha: 22 de mayo de 2006**

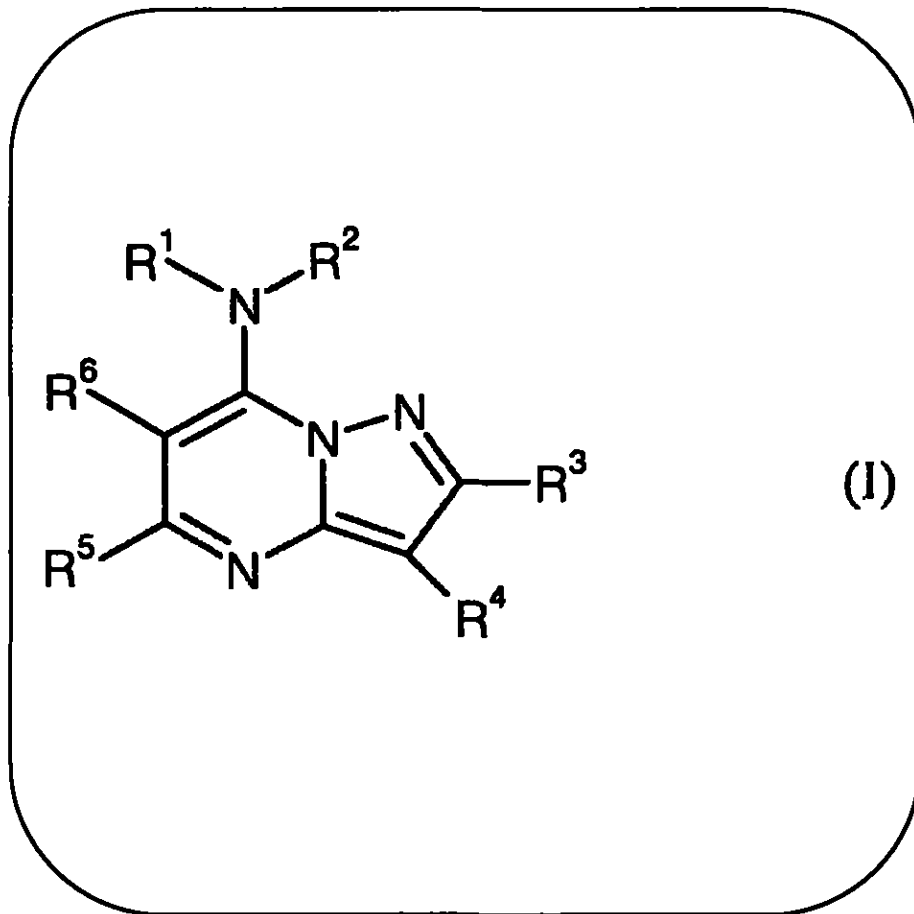
10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 463.000.00.
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso. /
- ☐ 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 efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar 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 12x12
- ☐ 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.
- ☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE:

EMILIO FERRERO

FIRMA :


C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

ZCA

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ **Publicación Internacional WO 2005/056556 A1**

Descripción:

Páginas 59 en el idioma original

Páginas 73 en español

Reivindicaciones: Número (s) 10

Figuras: Número (s)

2. ☒ **Forma PCT/ISA/210. Reporte Internacional de Búsqueda**
3. ☒ **Extracto de publicación.**

CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI

CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTÁ, 8 - COLOMBIA

179

Representación y Poder con autenticación notarial y Apostille para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, lemas comerciales, licencias.

Representation and Power-of- Attorney with notarial authentication and Apostille for patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, domain names, slogans, licenses.

REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER-
ATTORNEY

13549
F-10966

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned
Bayer CropScience AG

domiciliado (s) en/of Alfred-Nobel-Str. 50,

40789 Monheim, Germany, hereby ratify the patent application

03.005.574 filed by Emilio FERRERO on January 28, 2003 and

por el presente nombramos a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 y GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4ª N° 72 35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1o del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, 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 entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 and GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciled at Carrera 4ª N° 72 35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or Colombian Consul abroad, and in case of impediment, with the respective certificate. If any of the appointees were to be definitively absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn, or both of them, shall be taken again in their sequence, the third alternate shall replace the second alternate depending on circumstances, or his exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time.

In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above named attorneys at law so that they may 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,

CAVELIER ABOGADOS

WFFODE01-179 (MINUTA 12.1.1.2.5)

administrativo, contencioso administrativo y judicial, así como los
nales (i.e. arbitramento); en todo lo concerniente a los siguientes
ntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, y
seños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas,
defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales,
enseñas, nombres de dominio, variedades vegetales y denominaciones de
origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio,
cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos;
b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor,
oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial,
nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la
protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles,
penales, administrativos o contencioso administrativos relacionados con
estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos
promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan
sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del
proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de
agentes oficiosos.

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 and industrial designs;
the registration of trademarks, collective, defensive and service
marks, slogans, commercial names, trade emblems, domain
names, vegetal varieties and denominations of origin: its
renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary
cancellation; and the registration of licenses of use of the above
rights; b) Actions of unfair competition, protection to the
consumer, oppositions or observations, administrative or Court
cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the
action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and
in general the civil, penal, and administrative suits relating to
those rights; actions and suits instituted by me (us) or against
me (us). 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.

Dado y firmado hoy/Given and signed this 12th of February, 2003
en/in Leverkusen
por/by Dr. Axel Bader, Dr. Ralf-Rüdiger Jesse

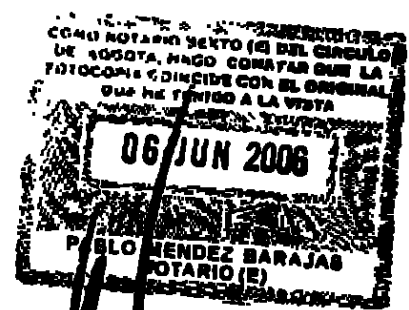
Firma

Signature

Bayer CropScience AG

Handwritten signature: Dr. Bader

Handwritten signature: Dr. Jesse



IDENTIFICACION NOTARIAL (SOCIEDAD)

Escrito Notario Certifica: Que la firma que antecede de
Dr. Axel Roder y Dr. Rolf Rüdiger Jette

auténtica; que el signatario desempeña actualmente el cargo de Secretaria
de la compañía Bayer CropScience AG

sociedad que actualmente existe y está organizada de acuerdo a las leyes de Alemania

que la dirección de dicha compañía es Alfred Nobel Str.
50, 40789 Monheim, Alemania

y que el signatario tiene facultad para otorgar este documento.

Todos los hechos anteriores le constan por haber examinado los documentos respectivos y de todo ello da fe.

Dado y firmado en Leveckusen

El 12 de febrero, 2003

NOTARIAL AUTHENTICATION (COMPANY)

The undersigned Notary certifies: That the preceding signature
of

Dr. Axel Bader and Dr. Ralf-Rüdiger Jesse
is authentic, that the signatory currently acts in the position of
secretaries

of the company **Bayer CropScience AG**

a company currently existing and organized under the laws of
Germany

that the address is Alfred-Nobel-Str. 50,
40789 Monheim, Germany

and that the signatory has the power to grant this document.

The Notary Public is aware and attests to the above facts upon examination of the corresponding documents.

Given and signed in Leverkusen

On 12th of February, 2003

El Notario Público
(Firma-sello)

The Notary Public
(Signature-seal)



8

URNr. 242/2003

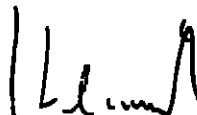
Ich beglaube die vor mir vollzogenen Unterschriften :

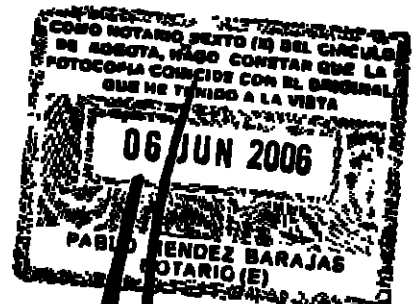
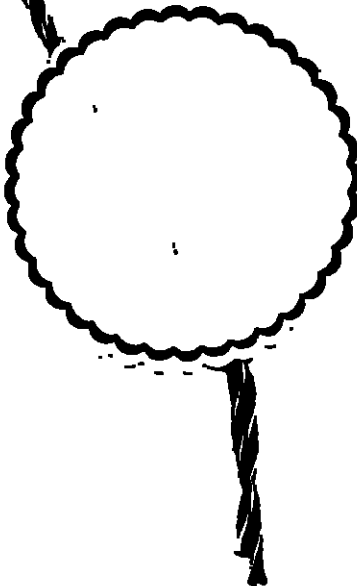
1. des Herrn Dr. Ralf-Rüdiger Jesse, geschäftsansässig
in D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Germany,
2. des Herrn Dr. Axel Bader, geschäftsansässig
in D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Germany,

- persönlich bekannt -.

Ich bescheinige aufgrund Einsicht in das Handelsregister des
Amtsgerichts Langenfeld - HRB 3990 -, daß die genannten Herren
berechtigt sind, die Bayer CropScience Aktiengesellschaft in
Mönheim am Rhein als Prokuristen einzeln zu vertreten.

Leverkusen, den 12. Februar 2003


Notar



APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land: Bundesrepublik Deutschland

Diese öffentliche Urkunde

2. ist unterschrieben von _____

Dirk Heiderhoff

3. in seiner Eigenschaft als Notar _____

4. sie ist versehen mit dem Stempel/Siegel des (der) _____

Notars Dirk Heiderhoff

in Leverkusen

Bestätigt 17. FEB. 2003

5. in Köln

6. am _____

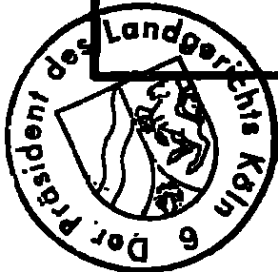
7. durch den Vizepräsidenten des Landgerichts Köln

8. unter Nr. 482/03

9. Stempel/Siegel:

10. Unterschrift:

L. Caliebe



Geb 100 10.-
10.-
EUR 13.-
528
28,08

St. H. ...

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 10.09/02 realizada por Diego Vargas, Traductor Oficial, Resolución No. 0001 de 1999 del Ministerio de Justicia y registrado ante el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.

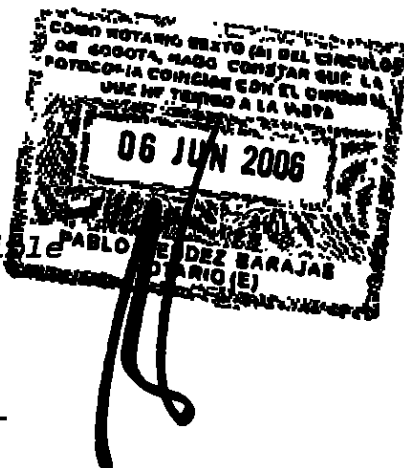
A continuación se traducen los sellos y legalizaciones de un documento escrito en inglés y español por medio del cual Bayer CropScience AG, domiciliado en Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim, Alemania, por el presente ratifica la solicitud de patente No. 03.005.574, presentada por EMILIO FERRERO el 28 de enero de 2003 y otorga derechos de representación y poder a los Doctores EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ, tpa. 23555 y GERMÁN CAVELIER, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4° No. 72-35.

Dado y firmado hoy 12 de febrero de 2003
en Leverkusen
por Dr. Axel Brader, Dr. Ralf-Rüdiger Jesse

Bayer CropScience AG

Firma Ilegible

Firma Ilegible



(ANEXO)

AUTENTICACIÓN NOTARIAL (SOCIEDAD) en donde se certifican la firma anterior del Doctor Axel Bader y del Doctor Ralf-Rüdiger Jesse como

Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS Z.
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLÉS - INGLÉS - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 19991

Secretarios de Bayer CropScience AG, una sociedad actualmente existente y organizada de acuerdo a las leyes de Alemania y con dirección en Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim, Alemania. Dado y firmado en Leverkusen el 12 de febrero del 2003.

Firma Ilegible
Notario Público

Sello

Se anexa autenticación notarial en alemán de las firmas anteriores.

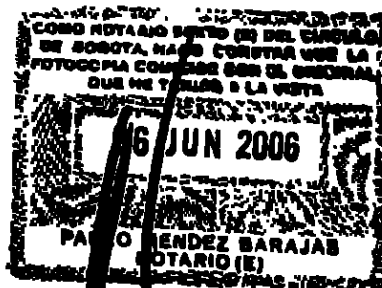
Respaldo:

Apostilla expedida por Alemania y certificado el 21 de febrero de 2003 bajo el número 482/03.

Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en esta oficina para su confrontación.

DVZ/ID-4268/WPCL002G/COLO 13549-841-002-0

Diego F. Barajas
DIEGO F. BARAJAS
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA



CO. SE ASUME
 RESPONSABILIDAD DEL TEXTO
 2003 POR 16 P 2 24
 JEFE DE LEGALIZACIONES
 BOGOTA D.C.

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE
 BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) ANTERIOR(ES) FIR-
 MA(S) PUESTA(S) POR [Signature]
 IDENTIFICADOS CON C.C. No.(s) _____
 ES(SON) AUTENTICA(S)
 SANTAFE DE BOGOTA, 18 MAR 2009

MINISTERIO DE
 RELACIONES EXTERIORES.

208992
 D.F. JORDAN
 CUYA FIRMA APARECE EN EL
 DOCUMENTO DESEMPEÑA
 LAS FUNCIONES INDICADAS



COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE
 BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
 FOTOCOPIA CUMPLE CON EL ORIGINAL
 QUE HE TENIDO A LA VISTA
 06 JUN 2006
 PABLO MENDEZ BARAJAS
 NOTARIO (E)

11

TRADUCCION OFICIAL No. 9450

de un documento escrito en Alemán, efectuada por Luz Arriaga de Herber, resolución del Ministerio de Justicia 599 del 6 de marzo 1978.-

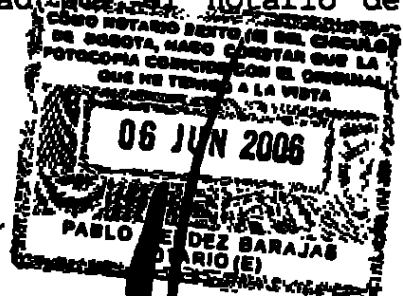
Traducción de los sellos y autenticaciones que aparecen en el documento de representación y poder, escrito en español e inglés, por medio del cual la firma Bayer CropScience AG, domiciliada en Alfred-Nobel-Str. 50, D 40789 Monheim, Alemania, otorga poder a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa 23555 y GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4 No. 72-35, Bogotá, Colombia. Dado y firmado el 12 de febrero 2003 en Leverkusen, Alemania, por los señores Dr. Axel Bader y Dr. Ralf-Rüdiger Jesse.

Autenticación en español e inglés de las firmas antecedentes y certificación de existencia de la sociedad por el notario de Leverkusen, Dirk Heiderhoff.

Fdo.: firma ilegible

Sello redondo en tinta:

Dirk Heiderhoff, notario de Leverkusen



LUZ ARRIAGA DE HERBER
TRADUCCION OFICIAL
Rosa de la Cruz

12

Protocolo notarial 242/2003

Certifico la autenticidad de la firma antecedentes puestas
ante mí por los señores

1. Dr. Ralf-Rüdiger Jesse, con domicilio comercial en D-51368, Bayerwerk, Alemania,
2. Dr. Axel Bader, con domicilio comercial en D-51368, Bayerwerk, Alemania,

a quienes conozco en persona.

Certifico, por haber tenido la lista el registro de comercio del Juzgado Municipal de Langenfeld -HRB 3990- que los mencionados señores están facultados, en su calidad de apoderados, para representar individualmente a la firma Bayer CropScience Aktiengesellschaft, domiciliada en Monheim am Rhein.

Leverkusen, 12 de febrero 2003

(Hilo y oblea notarial)

Fdo.: firma ilegible, Notario

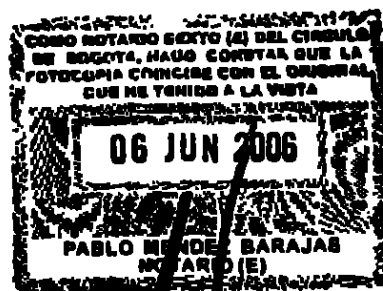
Costas

Art. 141, 154 Kosto

Valor EUROS 3.000,-

Derechos Art. 32,45

EUROS 10,-



LAZ ADRIANA DE HERBER
INCUOTOR/ E. QUINTE OFICIAL
[Signature]
Resolución N. 100. 1999

Derechos Art. 58	EUROS 10,-
Derechos Art. 150	Euros 13,-
IVA	<u>EUROS 5,28</u>
Total	EUROS 38,28
Fdo.: Heiderhoff, notario ...	

APOSTILLA

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Pais: República Federal de Alemania

Este documento público

2. Ha sido firmado por Dirk Heiderhoff

3. Actuando en calidad de notario

4. Lleva el sello del notario Dirk Heiderhoff, notario
Leverkusen

Certificado

5. en Colonia

6. El 17 de febrero 2003

7 por el Vicepresidente del Tribunal Regional de Colonia

8. bajo el No 482/03

9. Sello

10. Firma

El Presidente del

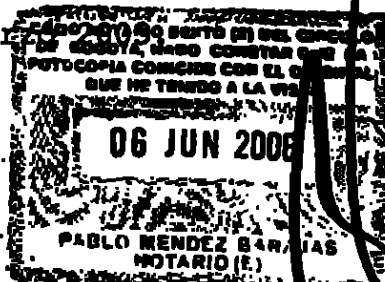
Fdo.: firma

Tribunal Regional de Colonia

Caliebe

ES TRADUCCIÓN FIEL COMPLETA, de la cual se deja copia en los
archivos de estas oficinas para su confrontación.

Bogotá, 14 de marzo



LIZ AMIRALIA DEL REFINEN
TRADUCCION FIEL COMPLETA DE OFICIAL
[Signature]
Resolución No. 561 Guapulana

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

208993
Copia para archivo en el
documento de soporte
las funciones indicadas

NO SE ABRE
DESPACHADO DEL TEND

2003 MAR 18 P 12:24

JEF. E. C. SANTAFÉ DE BOGOTÁ

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTA FE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LAS FIRMAS ANTERIORES (ES: FIR-
PUESTAS) POR
[Signature]
[Signature]
IDENTIFICADOS CON C.C. No.(s)
ES(SON) AUTENTICAS;
SANTA FE DE BOGOTA, 18 MAR 2003



COMO NOTARIO SEXTO (N) DEL CIRCULO DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE ME TENGO A LA VISTA
06 JUN 2006
PABLO MENDEZ BARAJAS
NOTARIO (E)

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. Juni 2005 (23.06.2005)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/056556 A1

PCT

(51) Internationale Patentklassifikation: C07D 487/04,
A01N 43/90 // (C07D 487/04, 239:00, 231:00)

KUCK, Karl-Helz [DE/DE]; Pastor-Löh-Str. 30a, 40764
Langenfeld (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/013931

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER CROPSCIENCE
AKTIENGESSELLSCHAFT; Law and Patents, Patents
and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. Dezember 2004 (08.12.2004)

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AB, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, FR, GB, GR, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KR,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(25) Erfindungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 57 568.5 10. Dezember 2003 (10.12.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BAYER CROPSCIENCE AKTIENGES-
SELLSCHAFT [DE/DE]; Alfred-Nobel-Str. 50, 40789
Monheim (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SI, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), europäisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IR, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

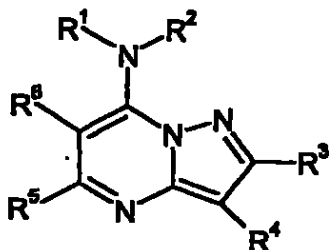
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GEBAUER, Olaf
[DE/DE]; Jesuitsgasse 111, 50737 Köln (DE). HEINE-
MANN, Ulrich [DE/DE]; Am Sonnenhang 1, 42799
Leichlingen (DE). HERRMANN, Stefan [DE/DE];
Vinnbergstr. 4a, 40764 Langenfeld (DE). GAYER,
Herbert [AT/DE]; Sandstr. 66, 40789 Monheim am Rhein
(DE). HILLEBRAND, Stefan [DE/DE]; Lothringer Str.
22, 41462 Neuss (DE). ELBE, Hans-Ludwig [DE/DE];
Dammöckel 59, 42329 Wuppertal (DE). EBBERT, Ronald
[DE/DE]; Nikolaus-Kopernikus-Str. 13, 40789 Monheim
(DE). WACHENDORFF-NEUMANN, Ulrike [DE/DE];
Oberer Markweg 85, 56566 Neuwied (DE). DAHMEN,
Peter [DE/DE]; Altherrckerstr. 61, 41470 Neuss (DE).

Veröffentlicht:
mit internationalem Recherchenbericht
vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PYRAZOLOPYRIMIDINES

(54) Bezeichnung: PYRAZOLOPYRIMIDINE



(57) Abstract: Novel pyrazolopyrimidines of formula (I), wherein R¹,
R², R³, R⁴, R⁵ and R⁶ have meanings given in the description. Several
methods for producing said products and for the use thereof against un-
desirable microorganisms are also disclosed.

(57) Zusammenfassung: Neue Pyrazolopyrimidine der Formel (I) in
welcher R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ die in der Beschreibung angegebenen
Bedeutungen haben, mehrere Verfahren zur Herstellung dieser
Stoffe und deren Verwendung zur Bekämpfung von unerwünschten
Mikroorganismen.

WO 2005/056556 A1

BCS033077

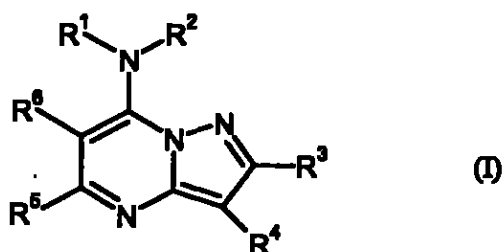
Pyrazolopyrimidines

The present invention relates to pyrazolopyrimidines, to a plurality of processes for their preparation and to their use for controlling unwanted microorganisms.

It is already known that certain pyrazolopyrimidines have fungicidal properties (compare DE-A 3 130 633 or FR-A 2 794 745).

However, since the ecological and economical demands made on modern fungicides are increasing constantly, for example with respect to activity spectrum, toxicity, selectivity, application rate, formation of residues and favorable manufacture, and there can furthermore be problems, for example, with resistance, there is a constant need to develop novel fungicides which, at least in some areas, have advantages over those of the prior art.

This invention now provides novel pyrazolopyrimidines of the formula



in which

R^1 represents hydrogen, optionally substituted alkyl, optionally substituted alkenyl, optionally substituted alkynyl, optionally substituted cycloalkyl or represents optionally substituted heterocyclyl,

R^2 represents hydrogen or alkyl, or

R^1 and R^2 together with the nitrogen atom to which they are attached represent an optionally substituted heterocyclic ring,

R^3 represents hydrogen, halogen, optionally substituted alkyl or optionally substituted cycloalkyl,

R^4 represents a radical of the formula $\text{—C}=\text{X}$, in which NH_2 is attached to the carbon atom.

X represents an oxygen atom, an HN group, an HO-N group or Z-O-N=, in which

Z represents optionally substituted alkyl or aralkyl,

or

R^4 represents a radical of the formula $\begin{array}{c} \text{---C=N-R}^8 \\ | \\ R^7 \end{array}$, in which

R^7 represents hydrogen or alkyl and

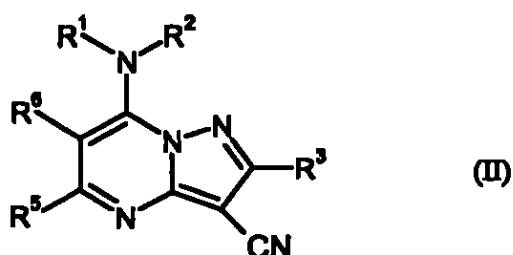
5 R^8 represents optionally substituted alkyl, optionally substituted phenyl or represents optionally substituted phenylamino,

R^5 represents halogen, optionally substituted alkoxy, optionally substituted alkylthio, optionally substituted alkylsulfinyl or represents optionally substituted alkylsulfonyl, and

R^6 represents optionally substituted aryl.

10 Furthermore, it has been found that pyrazolopyrimidines of the formula (I) are obtained when

a) cyano compounds of the formula



in which

R^1, R^2, R^3, R^5 and R^6 are as defined above

15 are either

α) reacted with acids and water, if appropriate in the presence of a diluent,

or

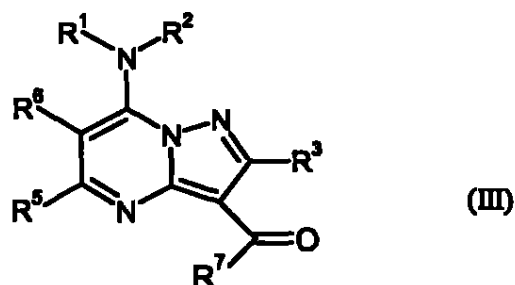
β) reacted with hydroxylamine or a hydroxylammonium salt in the presence of a diluent and, if appropriate, in the presence of a catalyst,

20 or

γ) reacted with ammonium chloride in the presence of a base and in the presence of a diluent,

or

b) carbonyl compounds of the formula



5

in which

R^1, R^2, R^3, R^5, R^6 and R^7 are as defined above

are reacted with amino compounds of the formula



10

in which

R^4 is as defined above,

in the presence of a diluent and, if appropriate, in the presence of a catalyst, where the amino compounds of the formula (IV) may also be employed in the form of their acid addition salts.

15 Finally, it has been found that the pyrazolopyrimidines of the formula (I) are highly suitable for controlling unwanted microorganisms. In particular, they have strong fungicidal activity and can be used both in crop protection and in the protection of materials.

20 Depending on the substitution pattern, the compounds according to the invention can, if appropriate, be present as mixtures of different possible isomeric forms, in particular of stereoisomers, such as E and Z, threo and erythro and also optical isomers, and, if appropriate, also in the form of tautomers. If R^6 is substituted by different substituents on the two atoms adjacent to the point of attachment, the compounds in question may be present in a particular stereoisomeric form, i.e. as atropisomers.

The formula (I) provides a general definition of the pyrazolopyrimidines according to the invention. Preference is given to those compounds of the formula (I) in which

- 5 R^1 represents hydrogen, alkyl having 1 to 6 carbon atoms which may be mono- to penta-substituted by identical or different substituents from the group consisting of halogen, cyano, hydroxyl, alkoxy having 1 to 4 carbon atoms and cycloalkyl having 3 to 6 carbon atoms,
- R^1 represents alkenyl having 2 to 6 carbon atoms which may be mono- to trisubstituted by identical or different substituents from the group consisting of halogen, cyano, hydroxyl, alkoxy having 1 to 4 carbon atoms and cycloalkyl having 3 to 6 carbon atoms, or
- 10 R^1 represents alkynyl having 3 to 6 carbon atoms which may be mono- to trisubstituted by identical or different substituents from the group consisting of halogen, cyano, alkoxy having 1 to 4 carbon atoms and cycloalkyl having 3 to 6 carbon atoms, or
- R^1 represents cycloalkyl having 3 to 6 carbon atoms which may be mono- to trisubstituted by identical or different substituents from the group consisting of halogen and alkyl having 1 to 4 carbon atoms, or
- 15 R^1 represents saturated or unsaturated heterocyclyl having 5 or 6 ring members and 1 to 3 hetero atoms, such as nitrogen, oxygen and/or sulfur, where the heterocyclyl may be mono- or disubstituted by halogen, alkyl having 1 to 4 carbon atoms, cyano, nitro and/or cycloalkyl having 3 to 6 carbon atoms,
- 20 R^2 represents hydrogen or alkyl having 1 to 4 carbon atoms, or
- R^1 and R^2 together with the nitrogen atom to which they are attached represent a saturated or unsaturated heterocyclic ring having 3 to 6 ring members, where the heterocycle may contain a further nitrogen, oxygen or sulfur atom as ring member and where the heterocycle may be substituted up to three times by fluorine, chlorine, bromine, alkyl having 1 to 4 carbon atoms and/or haloalkyl having 1 to 4 carbon atoms and 1 to 9 fluorine and/or chlorine atoms,
- 25 R^3 represents hydrogen, fluorine, chlorine, bromine, iodine, alkyl having 1 to 4 carbon atoms, haloalkyl having 1 to 4 carbon atoms and 1 to 9 halogen atoms or represents cycloalkyl having 3 to 6 carbon atoms,

R^4 represents a radical of the formula $\begin{array}{c} \text{---C=X} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$, in which

X represents an oxygen atom, an HN group, an HO-N group or Z-O-N=, where Z represents alkyl or arylalkyl,

or

5 R^4 represents a radical of the formula $\begin{array}{c} \text{---C=N-R}^8 \\ | \\ \text{R}^7 \end{array}$, in which

R^7 represents hydrogen or alkyl having 1 to 4 carbon atoms and

R^8 represents alkyl having 1 to 4 carbon atoms, where each of the alkyl radicals may be mono- or disubstituted by alkoxy having 1 to 4 carbon atoms, alkylcarbonyl having 1 to 3 carbon atoms in the alkyl moiety and/or alkoxy carbonyl having 1 to 3 carbon atoms in the alkoxy moiety, or

10 R^8 represents phenyl which may be mono- to trisubstituted by identical or different substituents from the group consisting of alkyl having 1 to 4 carbon atoms, alkoxy having 1 to 4 carbon atoms, halogen, nitro and haloalkyl having 1 to 4 carbon atoms and 1 to 5 halogen atoms, or

15 R^8 represents phenylamino which may be mono- to trisubstituted by identical or different substituents from the group consisting of alkyl having 1 to 4 carbon atoms, alkoxy having 1 to 4 carbon atoms, halogen, nitro and haloalkyl having 1 to 4 carbon atoms and 1 to 5 halogen atoms,

20 R^8 represents fluorine, chlorine, bromine, alkoxy having 1 to 4 carbon atoms, alkylthio having 1 to 4 carbon atoms, alkylsulfinyl having 1 to 4 carbon atoms or alkylsulfonyl having 1 to 4 carbon atoms, and

R^6 represents phenyl which may be mono- to tetrasubstituted by identical or different substituents from the group consisting of halogen, cyano, nitro, amino, hydroxyl, formyl, carboxyl, carbamoyl, thiocarbamoyl;

25 in each case straight-chain or branched alkyl, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyl or alkylsulfonyl having in each case 1 to 6 carbon atoms;

in each case straight-chain or branched alkenyl or alkenyloxy having in each case 2 to 6 carbon atoms;

in each case straight-chain or branched haloalkyl, haloalkoxy, haloalkylthio, haloalkylsulfinyl or haloalkylsulfonyl having in each case 1 to 6 carbon atoms and 1 to 13 identical or different halogen atoms;

in each case straight-chain or branched haloalkenyl or haloalkenyloxy having in each case 2 to 6 carbon atoms and 1 to 11 identical or different halogen atoms;

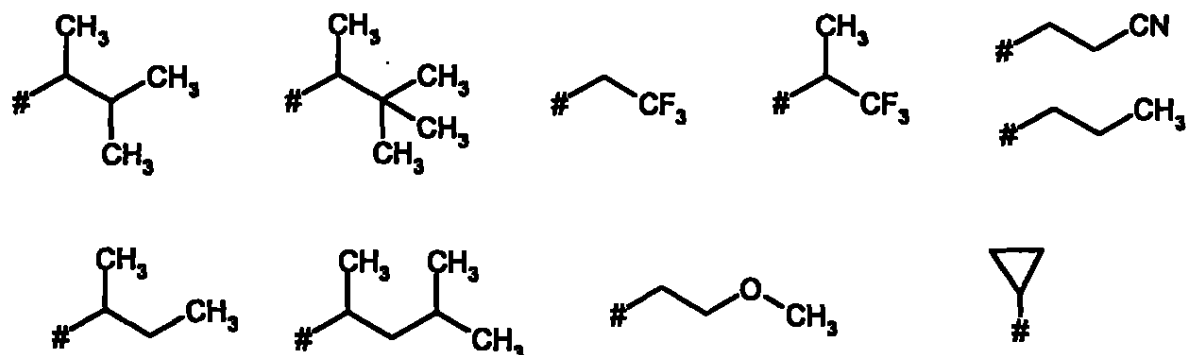
in each case straight-chain or branched alkylamino, dialkylamino, alkylcarbonyl, alkylcarbonyloxy, alkoxycarbonyl, alkylsulfonyloxy, hydroximinoalkyl or alkoximinoalkyl having in each case 1 to 6 carbon atoms in the individual alkyl moieties;

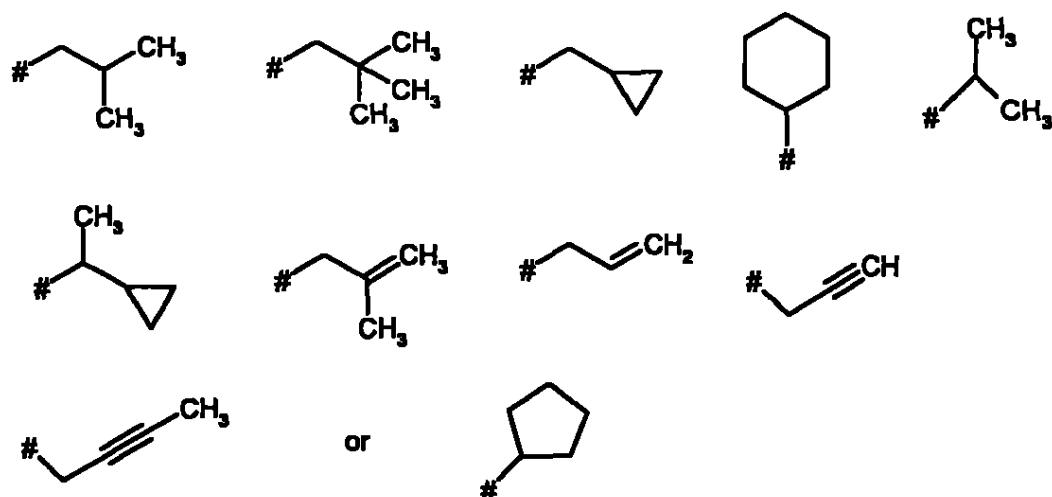
cycloalkyl having 3 to 6 carbon atoms,

2,3-attached 1,3-propanediyl, 1,4-butanediyl, methylenedioxy ($-O-CH_2-O-$) or 1,2-ethylenedioxy ($-O-CH_2-CH_2-O-$), where the radicals may be mono- or polysubstituted by identical or different substituents from the group consisting of halogen, alkyl having 1 to 4 carbon atoms and haloalkyl having 1 to 4 carbon atoms and 1 to 9 identical or different halogen atoms.

Particular preference is given to those pyrazolopyrimidines of the formula (I) in which

R^1 represents hydrogen or a radical of the formula





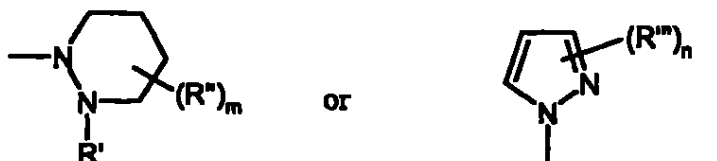
where # denotes the point of attachment,

R^2 represents hydrogen, methyl, ethyl or propyl, or

5 R^1 and R^2 together with the nitrogen atom to which they are attached represent pyrrolidinyl, piperidinyl, morpholinyl, thiomorpholinyl, piperazinyl, 3,6-dihydro-1(2H)-piperidinyl or tetrahydro-1(2H)-pyridazinyl, where these radicals may be substituted by 1 to 3 fluorine atoms, 1 to 3 methyl groups and/or trifluoromethyl,

or

10 R^1 and R^2 together with the nitrogen atom to which they are attached represent a radical of the formula



in which

R' represents hydrogen or methyl,

R'' represents methyl, ethyl, fluorine, chlorine or trifluoromethyl,

15 m represents the number 0, 1, 2 or 3, where R'' represents identical or different radicals if m represents 2 or 3,

R''' represents methyl, ethyl, fluorine, chlorine or trifluoromethyl

and

n represents the number 0, 1, 2 or 3, where R''' represents identical or different radicals if n represents 2 or 3,

5 R^3 represents hydrogen, fluorine, chlorine, bromine, iodine, methyl, ethyl, isopropyl, cyclopropyl, cyclobutyl, cyclopentyl, cyclohexyl, trifluoromethyl, 1-trifluoromethyl-2,2,2-trifluoroethyl or heptafluoroisopropyl,

R^4 represents a radical of the formula $\begin{array}{c} \text{---C=X} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$, in which

X represents an oxygen atom, an HN group, an HO-N group or Z-O-N=, where Z represents alkyl or arylalkyl, or

10 R^4 represents a radical of the formula $\begin{array}{c} \text{---C=N---R}^8 \\ | \\ \text{R}^7 \end{array}$, in which

R^7 represents hydrogen, methyl or ethyl and

R^8 represents alkyl having 1 or 2 carbon atoms, where each of these alkyl radicals may be substituted by methoxy, ethoxy, methylcarbonyl, ethylcarbonyl, methoxycarbonyl or ethoxycarbonyl, or

15 R^8 represents phenyl which may be mono- to trisubstituted by identical or different substituents from the group consisting of methyl, ethyl, methoxy, ethoxy, fluorine, chlorine, bromine, nitro and trifluoromethyl, or

20 R^8 represents phenylamino which may be mono- to trisubstituted by identical or different substituents from the group consisting of methyl, ethyl, methoxy, ethoxy, fluorine, chlorine, bromine, nitro and trifluoromethyl,

R^5 represents fluorine, chlorine, bromine, methoxy, ethoxy, methylthio, methylsulfinyl or methylsulfonyl, and

25 R^6 represents phenyl which may be mono- to trisubstituted by identical or different substituents from the group consisting of fluorine, chlorine, bromine, cyano, nitro, formyl, methyl, ethyl, n- or i-propyl, n-, i-, s- or t-butyl, allyl, propargyl, methoxy, ethoxy, n- or i-propoxy, methylthio, ethylthio, n- or i-propylthio, methylsulfinyl, ethylsulfinyl, methylsulfonyl, ethylsulfonyl, allyloxy, propargyloxy, trifluoromethyl, trifluoroethyl, difluoro-

methoxy, trifluoromethoxy, difluorochloromethoxy, trifluoroethoxy, difluoromethylthio, difluorochloromethylthio, trifluoromethylthio, trifluoromethylsulfinyl, trifluoromethylsulfonyl, trichloroethynyloxy, trifluoroethynyloxy, chloroallyloxy, iodopropargyloxy, methylamino, ethylamino, n- or i-propylamino, dimethylamino, diethylamino, acetyl, propionyl, acetyloxy, methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, hydroximinomethyl, hydroximinomethyl, methoximinomethyl, ethoximinomethyl, methoximinomethyl, ethoximinomethyl, cyclopropyl, cyclobutyl, cyclopentyl or cyclohexyl,

2,3-attached 1,3-propanediyl, methylenedioxy (-O-CH₂-O-) or 1,2-ethylenedioxy (-O-CH₂-CH₂-O-), where these radicals may be mono- or polysubstituted by identical or different substituents from the group consisting of fluorine, chlorine, methyl, ethyl, n-propyl, i-propyl and trifluoromethyl.

A very particularly preferred group of compounds according to the invention are pyrazolopyrimidines of the formula (I) in which

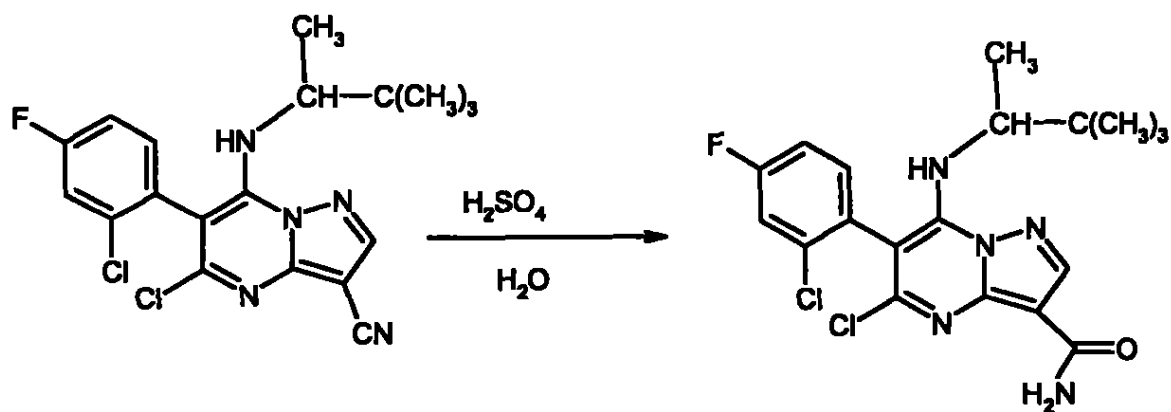
R¹, R², R³ and R⁴ have the particularly preferred meanings given above,

R⁵ represents fluorine, chlorine, bromine, methoxy or methylthio and

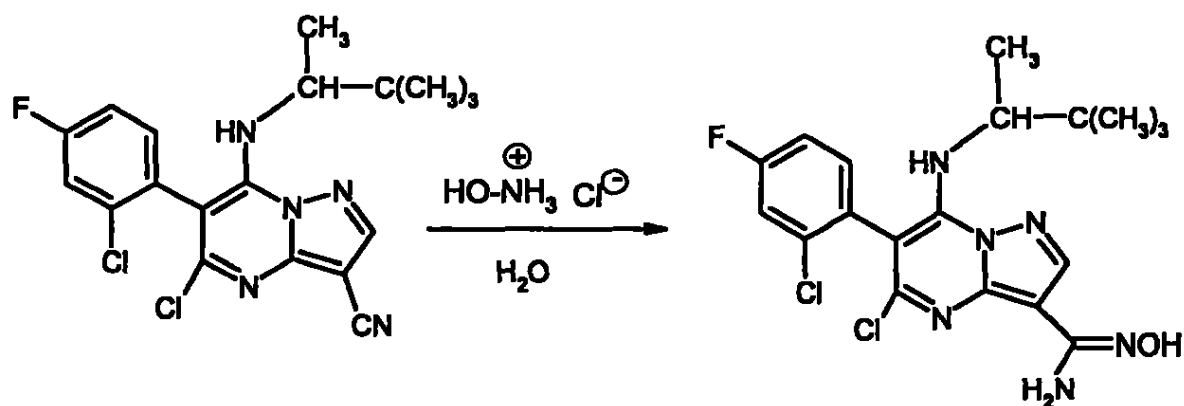
R⁶ represents 2,4-, 2,5- or 2,6-disubstituted phenyl or 2-substituted phenyl or represents 2,4,6-trisubstituted phenyl, possible substituents being those radicals which have been mentioned in connection with the numeration of the particularly preferred definitions.

The radical definitions mentioned above can be combined with one another as desired. Moreover, individual definitions may not apply.

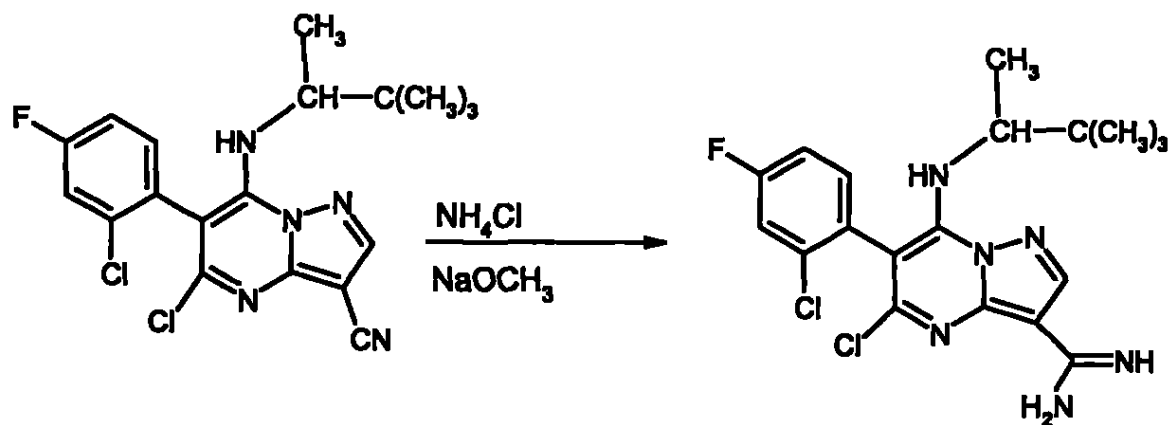
Using 3-cyano-5-chloro-6-(2-chloro-4-fluorophenyl)-7-(3,3-dimethylbut-2-ylamino)pyrazolo[1,5-a]pyrimidine as starting material and dilute sulfuric acid as reaction component, the course of the process (a, variant α) according to the invention can be illustrated by the formula scheme below.



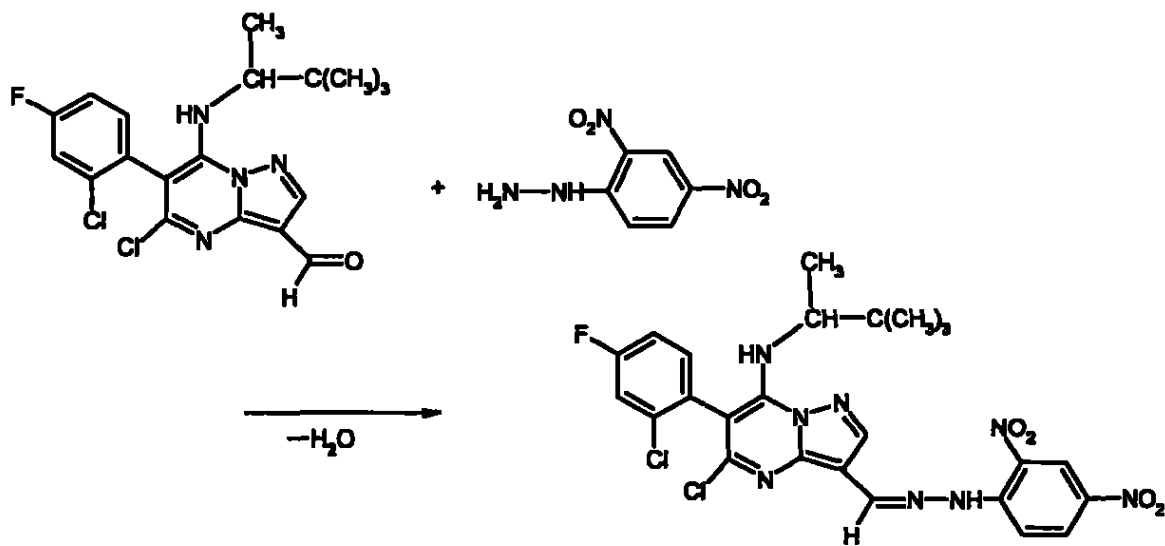
Using 3-cyano-5-chloro-6-(2-chloro-4-fluorophenyl)-7-(3,3-dimethylbut-2-ylamino)pyrazolo[1,5-a]pyrimidine as starting material and hydroxylammonium chloride as reaction component, the course of the process (a, variant β) can be illustrated by the formula scheme below



Using 3-cyano-5-chloro-6-(2-chloro-4-fluorophenyl)-7-(3,3-dimethylbut-2-ylamino)pyrazolo[1,5-a]pyrimidine as starting material, ammonium chloride as reaction component and sodium methoxide as base, the course of the process (a, variant γ) can be illustrated by the formula scheme below:



Using 3-formyl-5-chloro-6-(2-chloro-4-fluorophenyl)-7-(3,3-dimethylbut-2-ylamino)pyrazolo-[1,5-a]pyrimidine as starting material and 2,4-dinitrophenylhydrazine as reaction component, the course of the process (b) according to the invention can be illustrated by the formula scheme below.



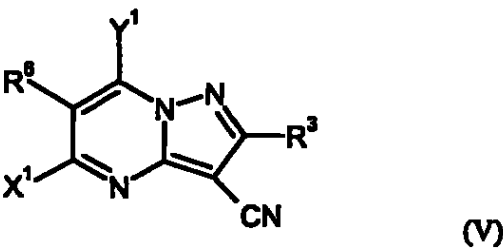
5

The formula (II) provides a general definition of the cyano compounds required as starting materials for carrying out the process (a) according to the invention. In this formula, R¹, R², R³, R⁵ and R⁶ preferably have those meanings which have already been mentioned in connection with the description of the compounds of the formula (I) according to the invention as being preferred for these radicals.

10

The cyano compounds of the formula (II) are obtained when

c) halopyrazolopyrimidines of the formula



(V)

15

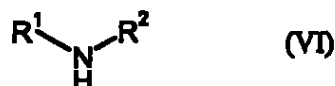
in which

R³ and R⁶ are as defined above,

X¹ represents halogen and

Y^1 represents halogen,

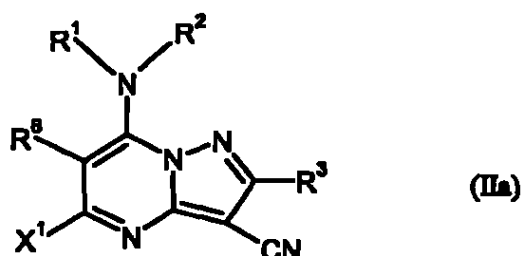
are reacted with amines of the formula



in which

5 R^1 and R^2 are as defined above,

if appropriate in the presence of a diluent, if appropriate in the presence of a catalyst and if appropriate in the presence of an acid acceptor, and, if appropriate, the resulting cyano compounds of the formula



10 in which

R^1 , R^2 , R^3 , R^6 and X^1 are as defined above

are, in a second step, reacted with compounds of the formula



in which

15 R^9 represents optionally substituted alkoxy, optionally substituted alkylthio, optionally substituted alkylsulfinyl or optionally substituted alkylsulfonyl and

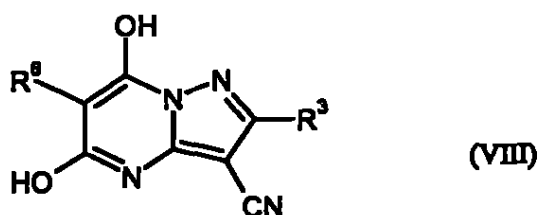
Me represents sodium or potassium,

if appropriate in the presence of a diluent.

The halopyrazolopyrimidines of the formula (V) are known or can be prepared by known methods
20 (cf. DE-A 103 28 996 and PCT/EP 03/05 159).

Thus, halopyrazolopyrimidines of the formula (V) are obtained when

d) dihydroxypyrazolopyrimidines of the formula



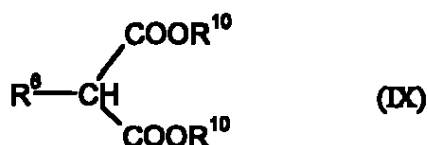
in which

R^3 and R^6 are as defined above

5 are reacted with halogenating agents, if appropriate in the presence of a diluent.

The dihydroxypyrazolopyrimidines of the formula (VIII) are obtained when

e) arylmalonic esters of the formula

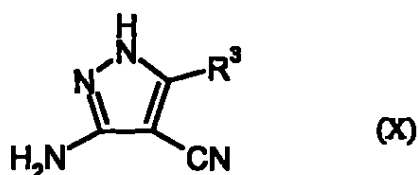


in which

10 R^6 is as defined above and

R^{10} represents alkyl

are reacted with aminopyrazoles of the formula



in which

15 R^3 is as defined above;

if appropriate in the presence of a diluent and if appropriate in the presence of a strong base.

The formula (IX) provides a general definition of the arylmalonic esters required as starting materials for carrying out the process (e). In this formula, R^6 preferably has those meanings which have already been mentioned in connection with the description of the compounds of the formula (I) according to the invention as being preferred for this radical. R^{10} preferably represents alkyl
5 having 1 to 4 carbon atoms, particularly preferably methyl or ethyl.

The arylmalonic esters of the formula (IX) are known or can be prepared by known methods (cf. US-A 6 156 925).

The formula (X) provides a general definition of the aminopyrazoles required as reaction components for carrying out the process (e). In this formula, R^3 preferably has those meanings
10 which have already been mentioned in connection with the description of the compounds of the formula (I) according to the invention as being preferred for this radical.

Suitable diluents for carrying out the process (e) are all customary inert organic solvents. Preference is given to using aliphatic, alicyclic or aromatic hydrocarbons, such as petroleum ether, hexane, heptane, cyclohexane, methylcyclohexane, benzene, toluene, xylene or decalin;
15 halogenated hydrocarbons, such as chlorobenzene, dichlorobenzene, dichloromethane, chloroform, carbon tetrachloride, dichloroethane or trichloroethane; ethers, such as diethyl ether, diisopropyl ether, methyl t-butyl ether, methyl t-amyl ether, dioxane, 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-methylform-
20 anilide, N-methylpyrrolidone or hexamethylphosphoric triamide; esters, such as methyl acetate or ethyl acetate; sulfoxides, such as dimethyl sulfoxide; sulfones, such as sulfolane; alcohols, such as methanol, ethanol, n- or i-propanol, n-, i-, sec- or tert-butanol, ethanediol, propane-1,2-diol, ethoxyethanol, methoxyethanol, diethylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether; amines, such as tri-n-butylamine, or carboxylic acids, such as acetic acid.

25 Suitable strong bases for carrying out the process (e) are, preferably, alkaline earth metal or alkali metal hydrides or alkoxides, and also alkali metal amides. Sodium hydride, sodium amide, sodium methoxide, sodium ethoxide and potassium tert-butoxide may be mentioned by way of example.

Both the process (e) and the other processes described in the present patent application are generally carried out under atmospheric pressure. However, it is also possible to operate under
30 elevated pressure or – as long as no highly volatile reaction components are present – under reduced pressure.

When carrying out the process (e), the reaction temperatures can in each case be varied within a relatively wide range. In the absence of bases, the process is generally carried out at temperatures between 100°C and 250°C, preferably between 120°C and 200°C. If bases are present, the process is generally carried out at temperatures between 20°C and 120°C, preferably between 20°C and 80°C.

When carrying out the process (e), in general from 1 to 15 mol, preferably from 1 to 8 mol, of aminopyrazole of the formula (X) are employed per mole of arylmalonic ester of the formula (IX). Work-up is carried out by customary methods.

Suitable halogenating agents for carrying out the process (d) are all customary reagents suitable for exchanging hydroxyl groups attached to carbon for halogen. Preference is given to using phosphorus trichloride, phosphorus tribromide, phosphorus pentachloride, phosphorus oxychloride, phosgene, thionyl chloride, thionyl bromide or mixtures thereof. The corresponding fluorine compounds of the formula (V) can be prepared from the chlorine or bromine compounds by reaction with potassium fluoride.

Suitable diluents for carrying out the process (d) are all organic solvents customary for such halogenations. Preference is given to using aliphatic, alicyclic or aromatic hydrocarbons, such as petroleum ether, hexane, heptane, cyclohexane, methylcyclohexane, benzene, toluene, xylene or decalin; halogenated hydrocarbons, such as chlorobenzene, dichlorobenzene, dichloromethane, chloroform, carbon tetrachloride, dichloroethane or trichloroethane.

However, it is also possible for the halogenating agent itself or a mixture of halogenating agent and one of the diluents mentioned to serve as diluent.

When carrying out the process (d), the reaction temperatures can be varied within a relatively wide range. In general, the process is carried out at temperatures between 20°C and 150°C, preferably between 40°C and 120°C.

When carrying out the process (d), in each case an excess of halogenating agent is employed per mole of dihydroxypyrazolopyrimidine of the formula (VIII). Work-up is carried out by customary methods.

The formula (V) provides a general definition of the halopyrazolopyrimidines required as starting materials for carrying out the process (c). In this formula, R³ and R⁶ preferably have those meanings which have already been mentioned in connection with the description of the compounds of the formula (I) according to the invention as being preferred for these radicals. X¹ and Y¹ each preferably represent fluorine, chlorine or bromine, particularly preferably fluorine or chlorine.

The formula (VI) provides a general definition of the amines required as reaction components for carrying out the process (c). In this formula, R¹ and R² preferably have those meanings which have already been mentioned in connection with the description of the formula (I) according to the invention as being preferred for these radicals.

- 5 The formula (VII) provides a general definition of the compounds required as reaction components in the second step of the process (c). In this formula, R⁹ preferably represents alkoxy having 1 to 4 carbon atoms, alkylthio having 1 to 4 carbon atoms, alkylsulfinyl having 1 to 4 carbon atoms or alkylsulfonyl having 1 to 4 carbon atoms. Me also preferably represents sodium or potassium.

- Particular preference is given to compounds of the formula (VII) in which R⁹ represents methoxy, ethoxy, methylthio, methylsulfinyl or methylsulfonyl and Me represents sodium or potassium.
- 10

The amines of the formula (VI) and also the compounds of the formula (VII) are known or can be prepared by known methods.

- Suitable diluents for carrying out the first step of the process (c) are all customary inert organic solvents. Preference is given to using halogenated hydrocarbons, such as, for example, chlorobenzene, dichlorobenzene, dichloromethane, chloroform, carbon tetrachloride, dichloroethane or trichloroethane; ethers, such as diethyl ether, diisopropyl ether, methyl t-butyl ether, methyl t-amyl ether, dioxane, 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; sulfones, such as sulfolanes.
- 15
- 20

- Suitable acid acceptors for carrying out the first step of the process (c) are all inorganic or organic bases customary for such reactions. Preference is given to using alkaline earth metal or alkali metal hydrides, hydroxides, amides, alkoxides, acetates, carbonates or bicarbonates, such as, for example, sodium hydride, sodium amide, lithium diisopropylamide, sodium methoxide, sodium ethoxide, potassium tert-butoxide, sodium hydroxide, potassium hydroxide, sodium acetate, potassium acetate, calcium acetate, sodium carbonate, potassium carbonate, potassium bicarbonate and sodium bicarbonate, and furthermore ammonium compounds, such as ammonium hydroxide, ammonium acetate and ammonium carbonate, and also tertiary amines, such as trimethylamine, triethylamine, tributylamine, N,N-dimethylaniline, N,N-dimethylbenzylamine, pyridine, N-methylpyridine, N-methylmorpholine, N,N-dimethylaminopyridine, diazabicyclooctane (DABCO), diazabicyclononene (DBN) or diazabicycloundecene (DBU).
- 25
- 30

Suitable catalysts for carrying out the first step of process (c) are all reaction promoters customary for such reactions.

Preference is given to using fluorides, such as sodium fluoride, potassium fluoride or ammonium fluoride.

- 5 When carrying out the first step of process (c), the reaction temperatures can be varied within a relatively wide range. In general, the process is carried out at temperatures between 0°C and 150°C, preferably at temperatures between 0°C and 80°C.

- When carrying out the first step of the process (c), in general from 0.5 to 10 mol, preferably from 0.8 to 2 mol, of amine of the formula (VI) are employed per mole of halopyrazolopyrimidine of the
10 formula (V). Work-up is carried out by customary methods.

- Suitable diluents for carrying out the second step of the process (c) are all customary inert organic solvents. Preference is given to using halogenated hydrocarbons, such as, for example, chlorobenzene, dichlorobenzene, dichloromethane, chloroform, carbon tetrachloride, dichloroethane or trichloroethane; ethers, such as diethyl ether, diisopropyl ether, methyl t-butyl ether,
15 methyl t-amyl ether, dioxane, 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; sulfones, such as sulfolane.

- 20 When carrying out the second step of the process (c), the reaction temperatures can also be varied within a relatively wide range. In general, the process is carried out at temperatures between 0°C and 150°C, preferably between 20°C and 100°C.

- When carrying out the second step of the process (c), the cyano compound of the formula (IIa) in question is reacted with an equivalent amount or with an excess of a compound of the formula
25 (VII). Work-up is carried out by customary methods.

Suitable acids for carrying out the process (a, variant α) are all customary acids suitable for hydrolyzing nitriles. Preference is given to using inorganic acids, such as hydrochloric acid or sulfuric acid.

- Suitable diluents for carrying out the process (a, variant α) are customary inert organic solvents.
30 Ethers, such as diethyl ether, tetrahydrofuran or dioxane, may be mentioned by way of example. Moreover, water can be employed both as reaction component and as diluent. Particular preference

is given to using dilute aqueous acids which act simultaneously as diluent and as reaction component.

When carrying out the process (a, variant α) according to the invention, the reaction temperatures can be varied within a certain range. In general, the process is carried out at temperatures between
5 0°C and 60°C, preferably between 10°C and 50°C.

When carrying out the process (a, variant α) according to the invention, equivalent amounts or else an excess of acid and water are employed per mole of cyano compound of the formula (II). Work-up is carried out by customary methods. In general, the reaction mixture is, if appropriate after prior concentration, stirred with ice, and the resulting precipitate is filtered off with suction.

10 Suitable reaction components for carrying out the process (a, variant β) according to the invention are hydroxylamine or hydroxylammonium salts, such as chloride or sulfate. Preference is given to using hydroxylammonium chloride.

Suitable diluents for carrying out the process (a, variant β) according to the invention are all customary inert organic solvents. Preference is given to using alcohols, such as methanol, ethanol,
15 n-propanol or isopropanol.

Suitable catalysts for carrying out the process (a, variant β) according to the invention are all reaction promoters customary for such reactions. Preference is given to using acidic or basic catalysts, such as, for example, the weakly basic ion exchanger commercially available under the name Amberlyst A-21®.

20 When carrying out the process (a, variant β) according to the invention, the reaction temperatures can be varied within a certain range. In general, the process is carried out at temperatures between 0° and 80°C, preferably between 10°C and 60°C.

When carrying out the process (a, variant β) according to the invention, in general an equivalent amount or else an excess, preferably between 1.1 and 1.5 mol, of hydroxylamine or
25 hydroxylammonium salt is employed per mole of cyano compound of the formula (II). Work-up is carried out by customary methods. In general, the reaction mixture is, if appropriate, filtered, then concentrated, and the isolated product is purified.

Suitable bases for carrying out the process (a, variant γ) according to the invention are all organic bases customary for such reactions. Preference is given to using alkali metal alkoxides, such as
30 sodium methoxide or potassium tert-butoxide.

Suitable diluents for carrying out the process (a, variant γ) according to the invention are all organic solvents customary for such reactions. Preference is given to using alcohols, such as methanol, ethanol, n-propanol or isopropanol.

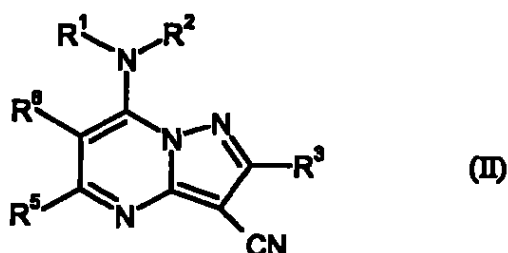
When carrying out the process (a, variant γ) according to the invention, the reaction temperatures can also be varied within a certain range. In general, the process is carried out at temperatures between 0°C and 80°C, preferably between 10°C and 60°C.

When carrying out the process (a, variant γ) according to the invention, in general an equivalent amount or an excess of ammonium chloride and also a catalytic amount of base are employed per mole of cyano compound of the formula (II). Work-up is again carried out by customary methods. Here, the pyrazolopyrimidines of the formula (I) prepared in this manner can also be isolated in the form of their hydrogen chloride addition salts.

The formula (III) provides a general definition of the carbonyl compounds required as starting materials for carrying out the process (b) according to the invention. In this formula, R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , R^7 preferably have those meanings which have already been mentioned in connection with the description of the compounds of the formula (I) according to the invention as being preferred for these radicals.

The carbonyl compounds of the formula (III) are obtained when

f) cyano compounds of the formula



in which

R^1 , R^2 , R^3 , R^5 and R^6 are as defined above

are either

α) reacted with diisobutylaluminum hydride in the presence of aqueous ammonium chloride solution and also in the presence of an organic diluent,

or

b) reacted with Grignard compounds of the formula



in which

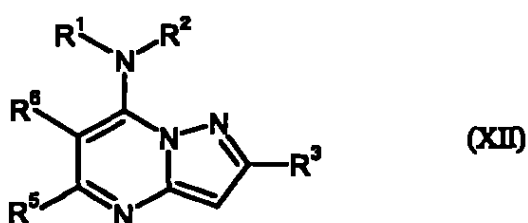
R^{11} represents alkyl and

5 X^2 represents chlorine, bromine or iodine

in the presence of a diluent and, if appropriate, in the presence of a catalyst,

or

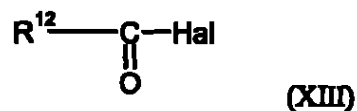
g) pyrazolopyrimidines of the formula



10 in which

R^1, R^2, R^3, R^5 and R^6 are as defined above

are reacted with acid halides of the formula



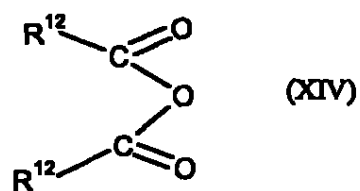
in which

15 R^{12} represents alkyl and

Hal represents chlorine or bromine

or

with acid anhydrides of the formula



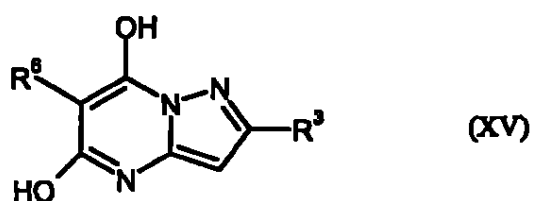
in which

R^{12} represents alkyl,

in each case in the presence of a catalyst and in the presence of a diluent,

5 or

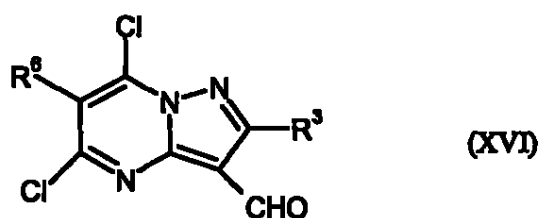
h) hydroxypyrazolopyrimidines of the formula



in which

R^3 and R^6 are as defined above,

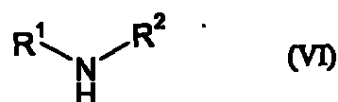
10 are reacted with phosphorus oxychloride in the presence of dimethylformamide and, if appropriate, subsequently allowed to react with addition of phosphorus pentachloride, and the resulting halopyrazolopyrimidines of the formula



in which

15 R^3 and R^6 are as defined above,

are reacted with amines of the formula



in which

R^1 and R^2 are as defined above,

if appropriate in the presence of catalysts, if appropriate in the presence of an acid binder
5 and if appropriate in the presence of a diluent.

The formula (XI) provides a general definition of the Grignard compounds required as reaction components for carrying out the process (f, variant B). In this formula, R^{11} preferably represents alkyl having 1 to 4 carbon atoms, particularly preferably methyl or ethyl. X^2 preferably also represents chlorine, bromine or iodine.

- 10 Suitable diluents for carrying out the process (f, variant α) are all customary inert organic solvents. Preference is given to using aliphatic or aromatic, optionally halogenated, hydrocarbons, such as toluene, dichloromethane, chloroform or carbon tetrachloride.

- When carrying out the process (f, variant α), the reaction temperatures can be varied within a certain range. In general, the process is carried out at temperatures between -80°C and $+20^\circ\text{C}$,
15 preferably between -60°C and $+10^\circ\text{C}$.

- When carrying out the process (f, variant α), in general an equivalent amount or else an excess, preferably from 1.1 to 1.2 mol, of diisobutylaluminum hydride is generally employed per mole of cyano compound of the formula (II), and an excess of aqueous ammonium chloride solution is then added. Work-up is carried out by customary methods. In general, the reaction mixture is acidified,
20 the organic phase is removed, the aqueous phase is extracted with a poorly water-miscible organic solvent, and the combined organic phases are washed, dried and concentrated under reduced pressure.

Suitable catalysts for carrying out the process (f, variant B) are all reaction promoters customary for Grignard reactions. Potassium iodide and iodine may be mentioned by way of example.

- 25 Suitable diluents for carrying out the process (f, variant B) are all inert organic solvents customary for such reactions. Preference is given to using ethers, such as diethyl ether, dioxane or tetrahydrofuran, moreover aromatic hydrocarbons, such as toluene, and also mixtures of ethers and aromatic hydrocarbons, such as toluene/tetrahydrofuran.

When carrying out the process (f, variant B), the reaction temperatures can be varied within a certain range. In general, the process is carried out at temperatures between -20°C and +100°C, preferably between 0°C and 80°C.

5 When carrying out the process (f, variant B) in general from 2 to 3 mol of Grignard compound of the formula (XI) are employed per mole of cyano compound of the formula (II). This is followed by aqueous work-up according to customary methods.

The formula (XII) provides a general definition of the pyrazolopyrimidines required as starting materials for carrying out the process (g). In this formula, R¹, R², R³, R⁵ and R⁶ preferably have those meanings which have already been mentioned in connection with the description of the
10 compounds of the formula (I) according to the invention as being preferred for these radicals.

The pyrazolopyrimidines of the formula (XII) are known or can be prepared by known methods.

The formulae (XIII) and (XIV) provide general definitions of the acid halides and acid anhydrides required as reaction components for carrying out the process (d). In these formulae, R¹² preferably represents alkyl having 1 to 4 carbon atoms, particularly preferably methyl, ethyl or propyl. Hal in
15 the formula (XIII) preferably represents chlorine or bromine.

Both the acid halides of the formula (XIII) and the acid anhydrides of the formula (XIV) are known or can be prepared by known methods.

Suitable catalysts for carrying out the process (g) are all reaction promoters customarily used for Friedel-Crafts reactions. Preference is given to using Lewis acids, such as aluminum trichloride,
20 aluminum tribromide and iron(III) chloride.

Suitable diluents for carrying out the process (g) are all inert organic solvents customary for such Friedel-Crafts reactions. Preference is given to using ethers, such as diethyl ether, methyl tert-butyl ether, dioxane and tetrahydrofuran, and also carbon disulfide.

25 When carrying out the process (g), the reaction temperatures can be varied within a certain range. In general, the process is carried out at temperatures between -10°C and +100°C, preferably 0°C and 80°C.

When carrying out the process (g), in general from 1 to 5 mol, preferably from 1 to 2 mol, of acid halide of the formula (XIII) and from 1.1 to 5 mol, preferably from 1.1 to 3 mol, of catalyst, or from 1 to 5 mol, preferably from 1 to 2 mol, of acid anhydride of the formula (XIV) and from 2.1
30 to 6 mol, preferably from 2.1 to 4 mol, of catalyst are employed per mole of pyrazolopyrimidine of the formula (XII). In general, the reaction components are initially added at low temperature and,

after the initially vigorous reaction has subsided, slowly heated to reflux temperature. Work-up is carried out by customary methods.

The formula (XV) provides a general definition of the hydroxypyrazolopyrimidines required as starting materials for carrying out the process (h). In this formula, R³ and R⁴ preferably have those meanings which have already been mentioned in connection with the description of the compounds of the formula (I) according to the invention as being preferred for these radicals.

The hydroxypyrazolopyrimidines of the formula (XV) can be prepared according to process (c) when aminopyrazoles of the formula (X) are employed which, instead of the CN group, carry a hydrogen atom.

10 The first step of the process (h) is carried out under the conditions of the Vilsmeier formulation with the aid of phosphorus oxychloride in the presence of dimethylformamide. Here, it is also possible to add phosphorus pentachloride as chlorinating agent.

When carrying out the first step of the process (h), the reaction temperatures can be varied within a relatively wide range. In general, the process is carried out at temperatures between -10°C and 15 +150°C, preferably between 0°C and 120°C.

When carrying out the first step of the process (h), in general from 2 to 5 mol of dimethylformamide, from 5 to 15 mol of phosphorus oxychloride and, if appropriate, from 0 to 2 mol of phosphorus pentachloride are employed per mole of hydroxypyrazolopyrimidine of the formula (XV). Work-up is carried out by customary methods.

20 Suitable amines of the formula (VI) and catalysts, acid binders and diluents for carrying out the second step of the process (h) are those which have already been mentioned in connection with the description of the first step of the process (c). It is also possible to use reaction temperatures and other reaction conditions which correspond to those applied in the first step of the process (c).

The formula (IV) provides a general definition of the amino compounds required as reaction components for carrying out the process (b) according to the invention. In this formula, R⁵ preferably has those meanings which have already been mentioned in connection with the description of the compounds of the formula (I) according to the invention as being preferred for this radical. The amino compounds of the formula (IV) can also be employed in the form of their acid addition salts. Here, preference is given to salts formed by addition of hydrogen chloride or 30 sulfuric acid.

Both the amino compounds of the formula (IV) and their acid addition salts are known or can be prepared by known methods.

- Suitable diluents for carrying out the process (b) according to the invention are all customary inert organic solvents. Preference is given to using alcohols, such as methanol, ethanol, n-propanol or isopropanol, furthermore hydrocarbons, such as benzene or toluene.

Suitable catalysts for carrying out the process (b) according to the invention are all reaction promoters customary for such reactions. Preference is given to using acidic catalysts, such as sulfuric acid or p-toluenesulfonic acid, or basic catalysts, such as, for example, the weak basic ion exchanger commercially available under the name Amberlyst A-21®.

- When carrying out the process (b) according to the invention, the reaction temperatures can be varied within a relatively wide range. In general, the process is carried out at temperatures between 0°C and 150°C, preferably between 10°C and 130°C.

- When carrying out the process (b) according to the invention, in general an equivalent amount or an excess, preferably between 1.0 and 1.5 mol, of the amino compound of the formula (IV) or an acid addition salt thereof are employed per mole of carbonyl compound of the formula (III). Work-up is again carried out by customary methods.

The compounds according to the invention have potent microbicidal activity and can be employed for controlling unwanted microorganisms, such as fungi and bacteria, in crop protection and in the protection of materials.

- Fungicides can be employed in crop protection for controlling Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes and Deuteromycetes.

Bactericides can be employed in crop protection for controlling Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae and Streptomycetaceae.

- Some pathogens causing fungal and bacterial diseases which come under the generic names listed above may be mentioned as examples, but not by way of limitation:

Xanthomonas species, such as, for example, Xanthomonas campestris pv. oryzae;

Pseudomonas species, such as, for example, Pseudomonas syringae pv. lachrymans;

Erwinia species, such as, for example, Erwinia amylovora;

~~40~~
40

Pythium species, such as, for example, Pythium ultimum;

Phytophthora species, such as, for example, Phytophthora infestans;

**Pseudoperonospora species, such as, for example, Pseudoperonospora humuli or
Pseudoperonospora cubensis;**

- 5 **Plasmopara species, such as, for example, Plasmopara viticola;**

Bremia species, such as, for example, Bremia lactucae;

Peronospora species, such as, for example, Peronospora pisi or P. brassicae;

Erysiphe species, such as, for example, Erysiphe graminis;

Sphaerotheca species, such as, for example, Sphaerotheca fuliginea;

- 10 **Podosphaera species, such as, for example, Podosphaera leucotricha;**

Venturia species, such as, for example, Venturia inaequalis;

Pyrenophora species, such as, for example, Pyrenophora teres or P. graminea

(conidia form: Drechslera, syn: Helminthosporium);

Cochliobolus species, such as, for example, Cochliobolus sativus

- 15 **(conidia form: Drechslera, syn: Helminthosporium);**

Uromyces species, such as, for example, Uromyces appendiculatus;

Puccinia species, such as, for example, Puccinia recondita;

Sclerotinia species, such as, for example, Sclerotinia sclerotiorum;

Tilletia species, such as, for example, Tilletia caries;

Ustilago species, such as, for example, Ustilago nuda or Ustilago avenae;

Pellicularia species, such as, for example, Pellicularia sasakii;

Pyricularia species, such as, for example, Pyricularia oryzae;

Fusarium species, such as, for example, Fusarium culmorum;

5 Botrytis species, such as, for example, Botrytis cinerea;

Septoria species, such as, for example, Septoria nodorum;

Leptosphaeria species, such as, for example, Leptosphaeria nodorum;

Cercospora species, such as, for example, Cercospora canescens;

Alternaria species, such as, for example, Alternaria brassicae; and

10 Pseudocercospora species, such as, for example, Pseudocercospora herpotrichoides.

The active compounds according to the invention also show a strong invigorating action in plants. Accordingly, they are suitable for mobilizing the internal defenses of the plant against attack by unwanted microorganisms.

15 In the present context, plant-invigorating (resistance-inducing) compounds are to be understood as meaning substances which are capable of stimulating the defense system of plants such that, when the treated plants are subsequently inoculated with unwanted microorganisms, they display substantial resistance to these microorganisms.

20 In the present case, unwanted microorganisms are to be understood as meaning phytopathogenic fungi, bacteria and viruses. The compounds according to the invention can thus be used to protect plants within a certain period of time after treatment against attack by the pathogens mentioned. The period of time for which this protection is achieved generally extends for 1 to 10 days, preferably 1 to 7 days, from the treatment of the plants with the active compounds.

25 The fact that the active compounds are well tolerated by plants at the concentrations required for controlling plant diseases permits the treatment of above-ground parts of plants, of propagation stock and seeds, and of the soil.

The active compounds according to the invention can be employed with particularly good results for controlling cereal diseases, such as, for example, against Erysiphe species, and diseases in viticulture and in the cultivation of fruit and vegetables, such as, for example, against Botrytis, Venturia, Sphaerotheca and Podosphaeva species.

- 5 The active compounds according to the invention are also suitable for increasing the yield of crops. In addition, they show reduced toxicity and are well tolerated by plants.

- If appropriate, the active compounds according to the invention can, at certain concentrations and application rates, also be employed as herbicides, for regulating plant growth and for controlling animal pests. If appropriate, they can also be used as intermediates or precursors in the synthesis of
10 other active compounds.

- According to the invention, it is possible to treat all plants and parts of plants. Plants are to be understood here as meaning all plants and plant populations, such as desired and undesired wild plants or crop plants (including naturally occurring crop plants). Crop plants can be plants which can be obtained by conventional breeding and optimization methods or by biotechnological and
15 genetic engineering methods or combinations of these methods, including the transgenic plants and including plant cultivars which can or cannot be protected by plant breeders' certificates. Parts of plants are to be understood as meaning all above-ground and below-ground parts and organs of plants, such as shoot, leaf, flower and root, examples which may be mentioned being leaves, needles, stems, trunks, flowers, fruit-bodies, fruits and seeds and also roots, tubers and rhizomes.
20 Parts of plants also include harvested material and vegetative and generative propagation material, for example seedlings, tubers, rhizomes, cuttings and seeds.

- The treatment of the plants and parts of plants according to the invention with the active compounds is carried out directly or by action on their environment, habitat or storage area according to customary treatment methods, for example by dipping, spraying, evaporating,
25 atomizing, broadcasting, brushing-on and, in the case of propagation material, in particular in the case of seeds, furthermore by one- or multilayer coating.

In the protection of materials, the compounds according to the invention can be employed for protecting industrial materials against infection with, and destruction by, unwanted microorganisms.

- 30 Industrial materials in the present context are understood as meaning non-living materials which have been prepared for use in industry. For example, industrial materials which are intended to be protected by active compounds according to the invention from microbial change or destruction

can be tackifiers, sizes, paper and board, textiles, leather, wood, paints and plastic articles, cooling lubricants and other materials which can be infected with, or destroyed by, microorganisms. Parts of production plants, for example cooling-water circuits, which may be impaired by the proliferation of microorganisms may also be mentioned within the scope of the materials to be
5 protected. Industrial materials which may be mentioned within the scope of the present invention are preferably adhesives, sizes, paper and board, leather, wood, paints, cooling lubricants and heat-transfer liquids, particularly preferably wood.

Microorganisms capable of degrading or changing the industrial materials which may be mentioned are, for example, bacteria, fungi, yeasts, algae and slime organisms. The active
10 compounds according to the invention preferably act against fungi, in particular molds, wood-discoloring and wood-destroying fungi (Basidiomycetes) and against slime organisms and algae.

Microorganisms of the following genera may be mentioned as examples:

- Alternaria, such as *Alternaria tenuis*,
- 15 Aspergillus, such as *Aspergillus niger*,
- Chaetomium, such as *Chaetomium globosum*,
- Coniophora, such as *Coniophora puetana*,
- Lentinus, such as *Lentinus tigrinus*,
- Penicillium, such as *Penicillium glaucum*,
- 20 Polyporus, such as *Polyporus versicolor*,
- Aureobasidium, such as *Aureobasidium pullulans*,
- Sclerophoma, such as *Sclerophoma pityophila*,
- Trichoderma, such as *Trichoderma viride*,
- Escherichia, such as *Escherichia coli*,
- 25 Pseudomonas, such as *Pseudomonas aeruginosa*, and

Staphylococcus, such as Staphylococcus aureus.

Depending on their particular physical and/or chemical properties, the active compounds can be converted into the customary formulations, such as solutions, emulsions, suspensions, powders, foams, pastes, granules, aerosols and microencapsulations in polymeric substances and in coating compositions for seeds, and ULV cool and warm fogging formulations.

These formulations are produced in a known manner, for example by mixing the active compounds with extenders, that is liquid solvents, liquefied gases under pressure, and/or solid carriers, optionally with the use of surfactants, that is emulsifiers and/or dispersants, and/or foam formers. If the extender used is water, it is also possible to employ, for example, organic solvents as auxiliary solvents. Essentially, suitable liquid solvents are: aromatics such as xylene, toluene or alkyl-naphthalenes, chlorinated aromatics or chlorinated aliphatic hydrocarbons such as chlorobenzenes, chloroethylenes or methylene chloride, aliphatic hydrocarbons such as cyclohexane or paraffins, for example petroleum fractions, alcohols such as butanol or glycol and their ethers and esters, ketones such as acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone or cyclohexanone, strongly polar solvents such as dimethylformamide or dimethyl sulfoxide, or else water. Liquefied gaseous extenders or carriers are to be understood as meaning liquids which are gaseous at standard temperature and under atmospheric pressure, for example aerosol propellants such as halogenated hydrocarbons, or else butane, propane, nitrogen and carbon dioxide. Suitable solid carriers are: for example ground natural minerals such as kaolins, clays, talc, chalk, quartz, attapulgite, montmorillonite or diatomaceous earth, and ground synthetic minerals such as finely divided silica, alumina and silicates. Suitable solid carriers for granules are: for example crushed and fractionated natural rocks such as calcite, pumice, marble, sepiolite and dolomite, or else synthetic granules of inorganic and organic meals, and granules of organic material such as sawdust, coconut shells, corn cobs and tobacco stalks. Suitable emulsifiers and/or foam formers are: for example nonionic and anionic emulsifiers, such as polyoxyethylene fatty acid esters, polyoxyethylene fatty alcohol ethers, for example alkylaryl polyglycol ethers, alkylsulfonates, alkyl sulfates, arylsulfonates, or else protein hydrolyzates. Suitable dispersants are: for example liginosulfite waste liquors and methylcellulose.

Tackifiers such as carboxymethylcellulose, natural and synthetic polymers in the form of powders, granules or latices, such as gum arabic, polyvinyl alcohol and polyvinyl acetate, or else natural phospholipids such as cephalins and lecithins and synthetic phospholipids can be used in the formulations. Other possible additives are mineral and vegetable oils.

It is possible to use colorants such as inorganic pigments, for example iron oxide, titanium oxide and Prussian Blue, and organic dyestuffs such as alizarin dyestuffs, azo dyestuffs and metal phthalocyanine dyestuffs, and trace nutrients such as salts of iron, manganese, boron, copper, cobalt, molybdenum and zinc.

- 5 The formulations generally comprise between 0.1 and 95 percent by weight of active compound, preferably between 0.5 and 90%.

The active compounds according to the invention can, as such or in their formulations, also be used in a mixture with known fungicides, bactericides, acaricides, nematocides or insecticides, to broaden, for example, the activity spectrum or to prevent development of resistance. In many
10 cases, synergistic effects are obtained, i.e. the activity of the mixture is greater than the activity of the individual components.

Suitable mixing components are, for example, the following compounds:

Fungicides:

- 2-phenylphenol; 8-hydroxyquinoline sulfate; acibenzolar-S-methyl; aldimorph; amidoflumet;
15 ampropylfos; ampropylfos-potassium; andoprime; anilazine; azaconazole; azoxystrobin; benalaxyl;
benalaxyl-M; benodanil; benomyl; benthiavalicarb-isopropyl; benzamacril; benzamacril-isobutyl;
bilanafos; binapacryl; biphenyl; bitertanol; blasticidin-S; boscalid; bromuconazole; bupirimate;
buthiobate; butylamine; calcium polysulfide; capsimycin; captafol; captan; carbendazim; carboxin;
carpropamid; carvone; chinomethionat; chlobenthiazole; chlorfenazole; chloroneb; chlorothalonil;
20 chlozolate; clozylacon; cyazofamid; cyflufenamid; cymoxanil; cyproconazole; cyprodinil;
cyprofuram; Dagger G; debacarb; dichlofluanid; dichlorone; dichlorophen; diclocymet; diclomezone;
dicloran; diethofencarb; difenoconazole; diflumetorim; dimethirimol; dimethomorph;
dimoxystrobin; diniconazole; diniconazole-M; dinocap; diphenylamine; dipyrithione; ditalimfos;
dithianon; dodine; drazoxolon; edifenphos; epoxiconazole; ethaboxam; ethirimol; etridiazole;
25 famoxadone; fenamidone; fenapanil; fenarimol; fenbuconazole; fenfuram; fenhexamid; fenitropan;
fenoxanil; fenpiclonil; fenpropidin; fenpropimorph; ferbam; fluazinam; flubenzimine; fludioxonil;
flumetover; flumorph; fluoromide; fluoxastrobin; fluquinconazole; flurprimidol; flusilazole;
flusulfamide; flutolanil; flutriafol; folpet; fosetyl-Al; fosetyl-sodium; fuberidazole; furalaxyl;
furametpyr; furcarbanil; furmecyclox; guazatine; hexachlorobenzene; hexaconazole; hymexazole;
30 imazalil; imibenconazole; iminoctadine triacetate; iminoctadine tris(albesilate); iodocarb;
ipconazole; iprobenfos; iprodione; iprovalicarb; irumamycin; isoprothiolane; isovaledione;
kasugamycin; kresoxim-methyl; mancozeb; maneb; meferimzone; mepanipyrim; mepronil;
metalaxyl; metalaxyl-M; metconazole; methasulfocarb; methfuroxam; metiram; metominostrobin;

- metsulfovax; mildiomyacin; myclobutanil; myclozolin; natamycin; nicobifen; nitrothal-isopropyl;
 noviflumuron; nuarimol; ofurace; orysastrobil; oxadixyl; oxolinic acid; oxpoconazole;
 oxycarboxin; oxyfenthion; paclobutrazole; pefurazoate; penconazole; pencycuron; phosdiphen;
 phthalide; picoxystrobin; piperalin; polyoxins; polyoxorim; probenazole; prochloraz; procymid-
 done; propamocarb; propanosine-sodium; propiconazole; propineb; proquinazid; prothioconazole;
 5 pyraclostrobin; pyrazophos; pyrifenoxy; pyrimethanil; pyroquilon; pyroxyfur; pyrrolenitrene;
 quinconazole; quinoxifen; quintozone; simeconazole; spiroxamine; sulfur; tebuconazole;
 tecloftalam; tecnazene; tetcyclacis; tetraconazole; thiabendazole; thicyofen; thifluzamide;
 thiophanate-methyl; thiram; tioxyimid; tolclofos-methyl; tolylfluand; triadimefon; triadimenol;
 10 triazbutil; triazoxide; tricyclamide; tricyclazole; tridemorph; trifloxystrobin; triflumizole; triforine;
 triticonazole; uniconazole; validamycin A; vinclozolin; zineb; ziram; zoxamide; (2S)-N-[2-[4-[[3-
 (4-chlorophenyl)-2-propynyl]oxy]-3-methoxyphenyl]ethyl]-3-methyl-2-
 [(methylsulfonyl)amino]butanamide; 1-(1-naphthalenyl)-1H-pyrrole-2,5-dione; 2,3,5,6-tetrachloro-
 4-(methylsulfonyl)pyridine; 2-amino-4-methyl-N-phenyl-5-thiazolecarboxamide; 2-chloro-N-(2,3-
 15 dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridinecarboxamide; 3,4,5-trichloro-2,6-pyridine-
 dicarbonitrile; actinovate; cis-1-(4-chlorophenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)cycloheptanol; methyl
 1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazole-5-carboxylate; monopotassium
 carbonate; N-(6-methoxy-3-pyridinyl)cyclopropanecarboxamide; N-butyl-8-(1,1-dimethylethyl)-1-
 oxaspiro[4.5]decan-3-amine; sodium tetrathiocarbonate;
 20 and copper salts and preparations, such as Bordeaux mixture; copper hydroxide; copper
 naphthenate; copper oxychloride; copper sulfate; cufraneb; copper oxide; mancozeb; oxine-
 copper.

Bactericides:

- 25 bronopol, dichlorophen, nitrapyrin, nickel dimethyldithiocarbamate, kasugamycin, othilimone,
 furancarboxylic acid, oxytetracyclin, probenazole, streptomycin, tecloftalam, copper sulfate and other
 copper preparations.

Insecticides/acaricides/nematicides:

1. Acetylcholinesterase (AChE) inhibitors

- 30 1.1 carbamates (for example alanycarb, aldicarb, aldoxycarb, allyxycarb, aminocarb, azamethi-
 phos, bendiocarb, benfuracarb, bufencarb, butacarb, butocarbocarb, butoxycarbocarb, carbaryl,
 carbofuran, carbosulfan, chloethocarb, coumaphos, cyanofenphos, cyanophos, dimetilan,
 ethiofencarb, fenobucarb, fenothiocarb, formetanate, furathiocarb, isoprocarb, metam-sodium,

methiocarb, methomyl, metolcarb, oxamyl, pirimicarb, promecarb, propoxur, thiodicarb, thiofanox, triazamate, trimethacarb, XMC, xylylcarb)

- 1.2 organophosphates (for example acephate, azamethiphos, azinphos (-methyl, -ethyl), bromophos-ethyl, bromfenvinfos (-methyl), butathinfos, cadusafos, carbophenothion, chlorethoxyfos, chlorfenvinphos, chlormephos, chlorpyrifos (-methyl/-ethyl), coumaphos, cyanofenphos, cyanophos, chlorfenvinphos, demeton-S-methyl, demeton-S-methylsulfone, dialifos, diazinon, dichlofenthion, dichlorvos/DDVP, dicrotophos, dimethoate, dimethylvinphos, dioxabenzofos, disulfoton, EPN, ethion, ethoprophos, etrimfos, famphur, fenamiphos, fenitrothion, fensulfothion, fenthion, flupyrazofos, fonofos, formothion, fosmethilan, fosthiazate, heptenophos, iodofenphos, iprobenfos, isazofos, isofenphos, isopropyl o-salicylate, isoxathion, malathion, mecarbam, methacrifos, methamidophos, methidathion, mevinphos, monocrotophos, naled, omethoate, oxydemeton-methyl, parathion (-methyl/-ethyl), phenthoate, phorate, phosalone, phosmet, phosphamidon, phosphocarb, phoxim, pirimiphos (-methyl/-ethyl), profenofos, propaphos, propetamphos, prothiofos, prothoate, pyraclofos, pyridaphenthion, pyridathion, quinalphos, sebufos, sulfotep, sulprofos, tebupirimfos, temephos, terbufos, tetrachlorovinphos, thiometon, triazophos, triclofon, vamidothion)

2. Sodium channel modulators/blockers of voltage-gated sodium channels

- 2.1 pyrethroids (for example acrinathrin, allethrin (d-cis-trans, d-trans), beta-cyfluthrin, bifenthrin, bioallethrin, bioallethrin-S-cyclopentyl-isomer, bioethanomethrin, biopermethrin, bioresmethrin, chlovaporthrin, cis-cypermethrin, cis-resmethrin, cis-permethrin, clocythrin, cycloprothrin, cyfluthrin, cyhalothrin, cypermethrin (alpha-, beta-, theta-, zeta-), cyphenothrin, DDT, deltamethrin, empenethrin (1R-isomer), esfenvalerate, etofenprox, fenfluthrin, fenpropathrin, fenpyrithrin, fenvalerate, flubrocycythrinate, flucythrinate, flufenprox, flumethrin, fluvalinate, fubfenprox, gamma-cyhalothrin, imiprothrin, kadethrin, lambda-cyhalothrin, metofluthrin, permethrin (cis-, trans-), phenothrin (1R-trans isomer), prallethrin, profluthrin, protrifenbute, pyreasmethrin, resmethrin, RU 15525, silafluofen, tau-fluvalinate, tefluthrin, terallethrin, tetramethrin (1R-isomer), tralomethrin, transfluthrin, ZXI 8901, pyrethrins (pyrethrum))

2.2 oxadiazines (for example indoxacarb)

3. Acetylcholine receptor agonists/antagonists

- 3.1 chloronicotinylns/neonicotinoids (for example acetamiprid, clothianidin, dinotefuran, imidacloprid, nitenpyram, nithiazine, thiacloprid, thiamethoxam)

3.2 nicotine, bensultap, cartap

4. Acetylcholine receptor modulators**4.1 spinosyns (for example spinosad)****5. Antagonists of GABA-gated chloride channels****5.1 cyclodiene organochlorines (for example camphechlor, chlordane, endosulfan, gamma-HCH, HCH, heptachlor, lindane, methoxychlor****5.2 fiproles (for example acetoprole, ethiprole, fipronil, vaniliprole)****6. Chloride channel activators****6.1 mectins (for example abamectin, avermectin, emamectin, emamectin-benzoate, ivermectin, milbemectin, milbemycin)****10 7. Juvenile hormone mimetics**

(for example diofenolan, epofenonane, fenoxycarb, hydroprene, kinoprene, methoprene, pyriproxifen, triprene)

8. Ecdyson agonists/disruptors**8.1 diacylhydrazines (for example chromafenozide, halofenozide, methoxyfenozide, tebufenozide)****15 9. Chitin biosynthesis inhibitors****9.1 benzoylureas (for example bistrifluron, chlofluzuron, diflubenzuron, fluazuron, flucycloxuron, flufenoxuron, hexaflumuron, lufenuron, novaluron, noviflumuron, penfluron, teflubenzuron, triflumuron)****9.2 buprofezin****20 9.3 cyromazine****10. Inhibitors of oxidative phosphorylation, ATP disruptors****10.1 diafenthiuron****10.2 organotins (for example azocyclotin, cyhexatin, fenbutatin-oxide)****11. Decouplers of oxidative phosphorylation acting by interrupting the H-proton gradient**

11.1 pyrroles (for example chlorfenapyr)

11.2 dinitrophenols (for example binapacryl, dinobuton, dinocap, DNOC)

12. Site-I electron transport inhibitors

5 12.1 METIs (for example fenazaquin, fenpyroximate, pyrimidifen, pyridaben, tebufenpyrad, tolfenpyrad)

12.2 hydramethylnone

12.3 dicofol

13. Site-II electron transport inhibitors

13.1 rotenone

10 **14. Site-III electron transport inhibitors**

14.1 acequinocyl, fluacrypyrim

15. Microbial disruptors of the insect gut membrane

Bacillus thuringiensis strains

16. Inhibitors of fat synthesis

15 16.1 tetronic acids (for example spirodiclofen, spiromesifen)

16.2 tetramic acids [for example 3-(2,5-dimethylphenyl)-8-methoxy-2-oxo-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl ethyl carbonate (alias: carbonic acid, 3-(2,5-dimethylphenyl)-8-methoxy-2-oxo-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl ethyl ester, CAS Reg. No.: 382608-10-8) and carbonic acid, cis-3-(2,5-dimethylphenyl)-8-methoxy-2-oxo-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl ethyl ester (CAS Reg. No.:
20 203313-25-1)]

17. Carboxamides

(for example flonicamid)

18. Octopaminergic agonists

(for example amitraz)

*19. Inhibitors of magnesium-stimulated ATPase**(for example propargite)**20. Phthalamides*

(for example N²-[1,1-dimethyl-2-(methylsulfonyl)ethyl]-3-iodo-N¹-[2-methyl-4-[1,2,2,2-tetrafluoro-1-(trifluoromethyl)ethyl]phenyl]-1,2-benzenedicarboxamide (CAS Reg. No.: 272451-65-7), flubendiamide)

*21. Nereistoxin analogues**(for example thiocyclam hydrogen oxalate, thiosultap-sodium)**22. Biologicals, hormones or pheromones*

10 *(for example azadirachtin, Bacillus spec., Beauveria spec., codlemone, Metarrhizium spec., Paccilomyces spec., thuringiensin, Verticillium spec.)*

*23. Active compounds with unknown or unspecific mechanisms of action**23.1 fumigants (for example aluminum phosphide, methyl bromide, sulfuryl fluoride)**23.2 selective antifeedants (for example cryolite, flonicamid, pymetrozine)*

15 *23.3 mite growth inhibitors (for example clofentezine, etoxazole, hexythiazox)*

23.4 amidoflume, benclorbutaz, benzoximate, bifentazate, bromopropylate, buprofezin, chinomethionat, chlordimeform, chlorobenzilate, chloropicrin, clothiazoben, cycloprene, cyflumetofen, dicyclanil, fenoxacrim, fentrifanil, flubenzimine, flufenimer, flutenzin, gossypolure, hydramethylnone, japonilure, metoxadiazone, petroleum, piperonyl butoxide, potassium oleate, pyrafluprole, pyridalyl, pyriprole, sulfluramid, tetradifon, tetrasul, triarathene, verbutin,

20

furthermore the compound 3-methylphenyl propylcarbamate (Tsumacide Z), the compound 3-(5-chloro-3-pyridinyl)-8-(2,2,2-trifluoroethyl)-8-azabicyclo[3.2.1]octane-3-carbonitrile (CAS Reg. No. 185982-80-3) and the corresponding 3-endo-isomer (CAS Reg. No. 185984-60-5) (cf. WO 96/37494, WO 98/25923), and preparations which comprise insecticidally active plant extracts, nematodes, fungi

25 or viruses.

A mixture with other known active compounds, such as herbicides, or with fertilizers and growth regulators, safeners and/or semiochemicals is also possible.

In addition, the compounds of the formula (I) according to the invention also have very good antimycotic activity. They have a very broad antimycotic activity spectrum in particular against dermatophytes and yeasts, molds and diphasic fungi (for example against *Candida* species such as *Candida albicans*, *Candida glabrata*) and *Epidermophyton floccosum*, *Aspergillus* species such as *Aspergillus niger* and *Aspergillus fumigatus*, *Trichophyton* species such as *Trichophyton mentagrophytes*, *Microsporon* species such as *Microsporon canis* and *audouinii*. The list of these fungi does by no means limit the mycotic spectrum which can be covered, but is only for illustration.

The active compounds can be used as such, in the form of their formulations or the use forms prepared therefrom, such as ready-to-use solutions, suspensions, wettable powders, pastes, soluble powders, dusts and granules. Application is carried out in a customary manner, for example by watering, spraying, atomizing, broadcasting, dusting, foaming, spreading, etc. It is furthermore possible to apply the active compounds by the ultra-low volume method, or to inject the active compound preparation or the active compound itself into the soil. It is also possible to treat the seeds of the plants.

When using the active compounds according to the invention as fungicides, the application rates can be varied within a relatively wide range, depending on the kind of application. For the treatment of parts of plants, the active compound application rates are generally between 0.1 and 10 000 g/ha, preferably between 10 and 1000 g/ha. For seed dressing, the active compound application rates are generally between 0.001 and 50 g per kilogram of seed, preferably between 0.01 and 10 g per kilogram of seed. For the treatment of the soil, the active compound application rates are generally between 0.1 and 10 000 g/ha, preferably between 1 and 5000 g/ha.

As already mentioned above, it is possible to treat all plants and their parts according to the invention. In a preferred embodiment, wild plant species and plant cultivars, or those obtained by conventional biological breeding, such as crossing or protoplast fusion, and parts thereof, are treated. In a further preferred embodiment, transgenic plants and plant cultivars obtained by genetic engineering, if appropriate in combination with conventional methods (Genetically Modified Organisms), and parts thereof, are treated. The term "parts" or "parts of plants" or "plant parts" has been explained above.

Particularly preferably, plants of the plant cultivars which are in each case commercially available or in use are treated according to the invention. Plant cultivars are to be understood as meaning plants having new properties ("traits") and which have been obtained by conventional breeding, by mutagenesis or by recombinant DNA techniques. They can be cultivars, varieties, bio- or genotypes.

Depending on the plant species or plant cultivars, their location and growth conditions (soils, 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 substances 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 content, increased flowering performance, easier harvesting, accelerated maturation, higher harvest yields, better quality and/or a higher nutritional value of the harvested products, better storage stability and/or processability of the harvested products are possible which exceed the effects which were actually to be expected.

The transgenic plants or plant cultivars (i.e. those obtained by genetic engineering) which are preferably to be treated according to the invention include all plants which, in the genetic modification, received genetic material which imparted particularly advantageous useful properties ("traits") to these plants. Examples of such properties are better plant growth, increased tolerance to high or low temperatures, increased tolerance to drought or to water or soil salt content, increased flowering performance, easier harvesting, accelerated maturation, higher harvest yields, better quality and/or a higher nutritional value of the harvested products, better storage stability and/or processability of the harvested products. Further and particularly emphasized examples of such properties are a better defense of the plants against animal and microbial pests, such as against insects, mites, phytopathogenic fungi, bacteria and/or viruses, and also increased tolerance of the plants to certain herbicidally active compounds. Examples of transgenic plants which may be mentioned are the important crop plants, such as cereals (wheat, rice), corn, soy beans, potatoes, cotton, tobacco, oilseed rape and also fruit plants (with the fruits apples, pears, citrus fruits and grapes), and particular emphasis is given to corn, soy beans, potatoes, cotton, tobacco and oilseed rape. Traits that are particularly emphasized are increased defense of the plants against insects, arachnids, nematodes and slugs and snails by toxins formed in the plants, in particular those formed in the plants by the genetic material from *Bacillus thuringiensis* (for example by the genes CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c, Cry2Ab, Cry3Bb and CryIF and also combinations thereof) (hereinbelow referred to as "Bt plants"). Traits that are also particularly emphasized are the increased defense of the plants against fungi, bacteria and viruses by systemic acquired resistance (SAR), systemin, phytoalexins, elicitors and resistance genes and correspondingly expressed proteins and toxins. Traits that are furthermore particularly emphasized are the increased tolerance of the plants to certain herbicidally active compounds, for example imidazolinones, sulfonylureas, glyphosate or phosphinotricin (for example the "PAT" gene). The genes which impart the desired traits in question can also be present in combination with one another in the transgenic plants. Examples of "Bt plants" which may be mentioned are corn

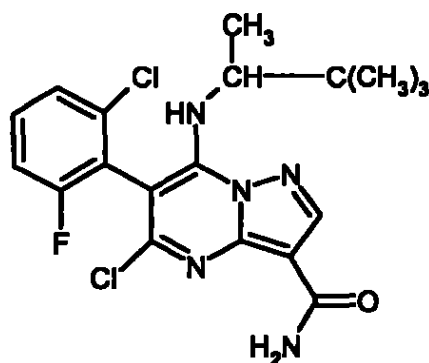
varieties, cotton varieties, soy bean varieties and potato varieties which are sold under the trade names YIELD GARD® (for example corn, cotton, soy beans), KnockOut® (for example corn), StarLink® (for example corn), Bollgard® (cotton), Nucoton® (cotton) and NewLeaf® (potato). Examples of herbicide-tolerant plants which may be mentioned are corn varieties, cotton varieties and soy bean varieties which are sold under the trade names Roundup Ready® (tolerance to glyphosate, for example corn, cotton, soy bean), Liberty Link® (tolerance to phosphinotricin, for example oilseed rape), IMI® (tolerance to imidazolinones) and STS® (tolerance to sulfonylureas, for example corn). Herbicide-resistant plants (plants bred in a conventional manner for herbicide tolerance) which may be mentioned also include the varieties sold under the name Clearfield® (for example corn). Of course, these statements also apply to plant cultivars which have these genetic traits or genetic traits still to be developed, and which will be developed and/or marketed in the future.

The plants listed can be treated according to the invention in a particularly advantageous manner with the compounds of the general formula (I) or the active compound mixtures according to the invention. The preferred ranges stated above for the active compounds or mixtures also apply to the treatment of these plants. Particular emphasis is given to the treatment of plants with the compounds or mixtures specifically mentioned in the present text.

The compounds of the formula (I) according to the invention are furthermore suitable for suppressing the growth of tumour cells in humans and mammals. This is based on an interaction of the compounds according to the invention with tubulin and microtubuli and by promoting microtubuli polymerization.

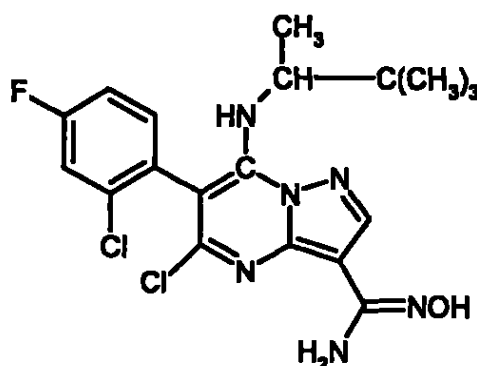
For this purpose, it is possible to administer an effective amount of one or more compounds of the formula (I) or pharmaceutically acceptable salts thereof.

The preparation and the use of the active compounds according to the invention is illustrated in the examples below.

SA
54**Preparation Examples****Example 1****Process (a, variant α)**

- 5 At 0°C, 5 ml of dilute sulfuric acid and 0.4 g (0.985 mmol) of 3-cyano-5-chloro-6-(2-chloro-6-fluorophenyl)-7-(3,3-dimethylbut-2-ylamino)pyrazolo[1,5-a]pyrimidine are mixed and then stirred at room temperature for another 5 hours. The reaction mixture is then poured onto ice. The resulting precipitate is filtered off with suction, washed with water and dried. This gives 0.32 g (61.28% of theory) of 3-amido-5-chloro-6-(2-chloro-6-fluorophenyl)-7-(3,3-dimethylbut-2-yl-
10 amino)pyrazolo[1,5-a]pyrimidine.

HPLC: logP = 3.62

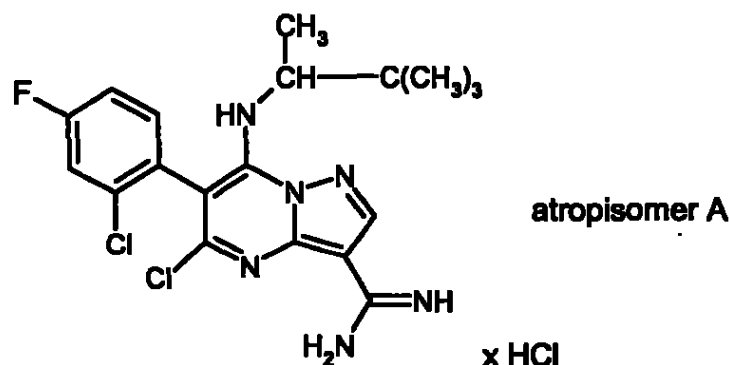
Example 2**Process (a, variant β)**

- 15 At room temperature, 0.082 g (1.181 mmol) of hydroxylammonium chloride and 0.800 g of Amberlyst A-21 are added to a mixture of 0.400 g (0.985 mmol) of 3-cyano-5-chloro-6-(2-chloro-4-fluorophenyl)-7-(3,3-dimethylbut-2-ylamino)pyrazolo[1,5-a]pyrimidine and 20 ml of ethanol, and the mixture is shaken at room temperature for 16 hours. Another 40 mg of hydroxylammonium chloride and 200 mg of Amberlyst A-21 are then added to the reaction mixture, and the mixture is

shaken at room temperature for 48 hours. Work-up is carried out by filtering off the resulting solid product with suction, concentrating the mother liquor under reduced pressure and chromatographing the residue that remains on silica gel using petroleum ether:methyl tert-butyl ether = 4:1. This gives 0.16 g (36.47% of theory) of 3-hydroximinoamido-5-chloro-6-(2-chloro-4-fluorophenyl)-7-(3,3-dimethylbut-2-ylamino)pyrazolo[1,5-a]pyrimidine.

HPLC: logP = 2.55

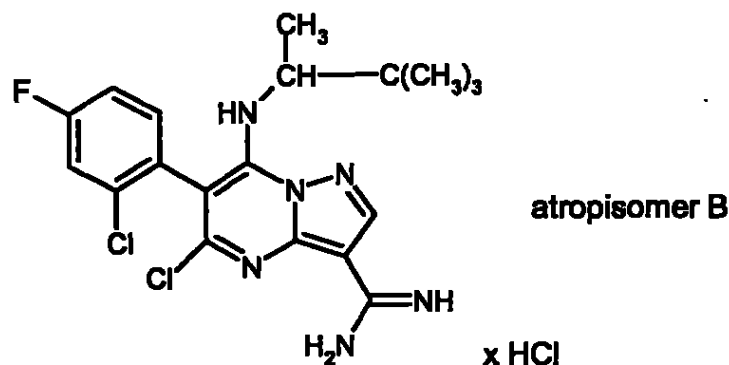
Example 3



Process (a, variant γ)

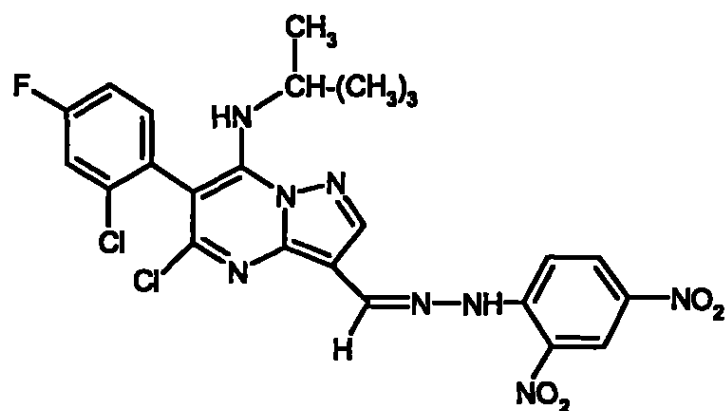
- 10 At room temperature, 0.053 g (0.246 mmol) of sodium methoxide in methanol is added to a mixture of 1.000 g (2.461 mmol) of 3-cyano-5-chloro-6-(2-chloro-4-fluorophenyl)-7-(3,3-dimethylbut-2-ylamino)pyrazolo[1,5-a]pyrimidine and 5 ml of methanol, and the mixture is stirred at room temperature for 48 hours. 0.132 g (2.461 mmol) of ammonium chloride is then added, and the mixture is stirred at room temperature for 24 hours. The reaction mixture is then concentrated under reduced pressure. This gives 0.95 g of a product which comprises 8.6% of 3-iminoamide-5-chloro-6-(2-chloro-4-fluorophenyl)-7-(3,3-dimethylbut-2-ylamino)pyrazolo[1,5-a]pyrimidine hydrochloride in the form of the atropisomer A.

HPLC: logP = 2.72

Example 4**Process (a, variant γ)**

At room temperature, 0.053 g (0.246 mmol) of sodium methoxide in methanol is added to a mixture of 1.0 g (2.461 mmol) of 3-cyano-5-chloro-6-(2-chloro-4-fluorophenyl)-7-(3,3-dimethylbut-2-yl-amino)pyrazolo[1,5-a]pyrimidine and 25 ml of methanol, and the mixture is stirred at room temperature for 48 hours. 0.132 g (2.461 mmol) of ammonium chloride is then added, and the mixture is stirred at room temperature for 24 hours. The reaction mixture is then concentrated under reduced pressure. This gives 0.98 g of a product which comprises 15.24% of 3-iminoamide-5-chloro-6-(2-chloro-4-chlorophenyl)-7-(3,3-dimethylbut-2-ylamino)pyrazolo[1,5-a]pyrimidine hydrochloride in the form of the atropisomer B.

HPLC: logP = 2.58

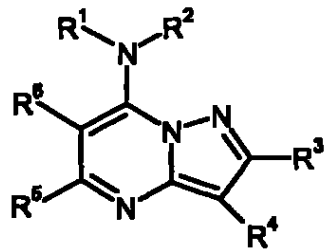
Example 5**15 Process (b)**

At room temperature, 0.2 ml of concentrated sulfuric acid and, dropwise, 0.3 ml of water are added with stirring to 48 mg (0.244 mmol) of 2,4-dinitrophenylhydrazine. With stirring, 1 ml of ethanol and then a 10% solution of 0.1 g (0.244 mmol) of 3-formyl-5-chloro-6-(2-chloro-4-fluorophenyl)-

7-(3,3-dimethylbut-2-ylamino)pyrazolo[1,5-a]pyrimidine are subsequently added. The resulting solid product is filtered off with suction, washed with water and dried. This gives 0.09 g (56.25% of theory) of 3-(2,4-dinitriophenylhydraziminomethyl)-5-chloro-6-(2-chloro-4-fluorophenyl)-7-(3,3-dimethylbut-2-ylamino)pyrazolo[1,5-a]pyrimidine.

5 HPLC: logP = 6.28

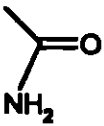
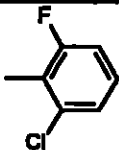
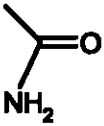
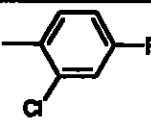
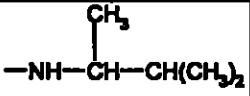
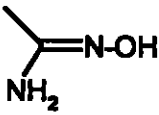
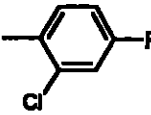
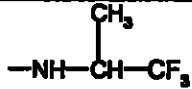
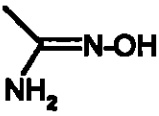
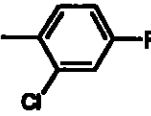
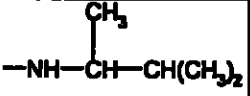
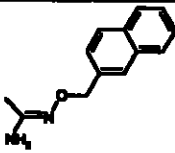
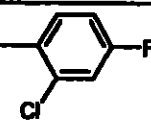
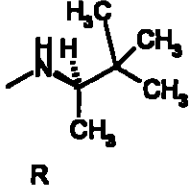
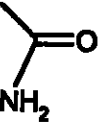
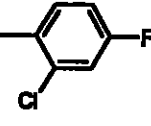
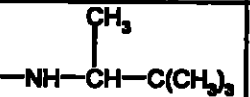
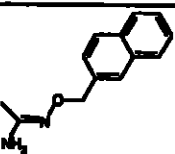
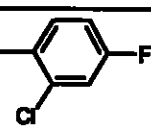
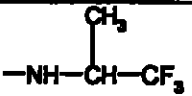
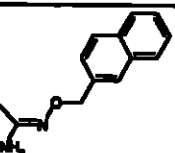
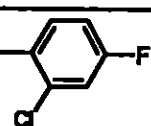
The compounds of the formula

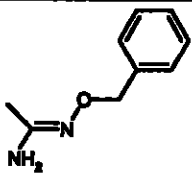
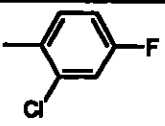
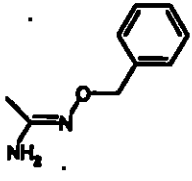
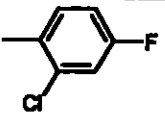
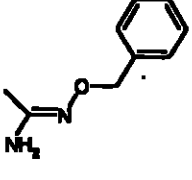
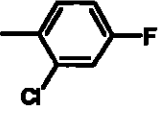
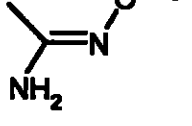
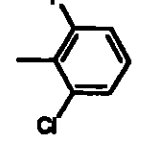
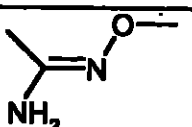
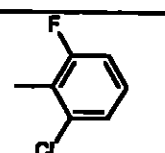
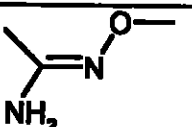
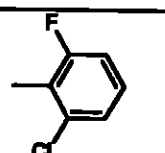
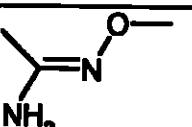
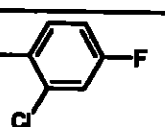
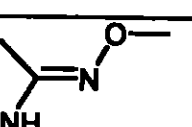
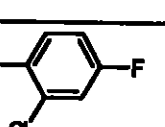


listed in Table 1 below are also prepared by the methods given above.

10 Table 1

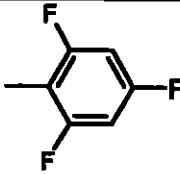
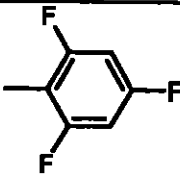
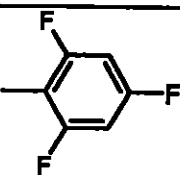
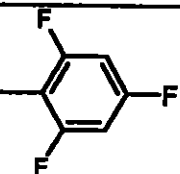
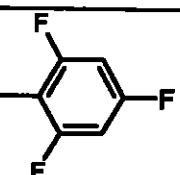
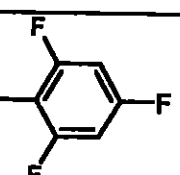
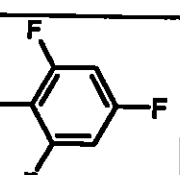
Ex. No.		R ⁵	R ⁴	R ³	R ⁶	logP
6		H		Cl		2.26
7		H		Cl		2.47
8		H		Cl		MH ⁺ =518
9		H		Cl.		MH ⁺ =480

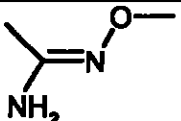
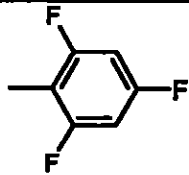
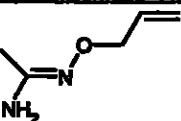
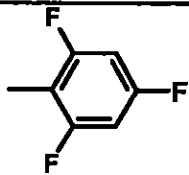
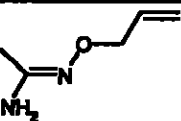
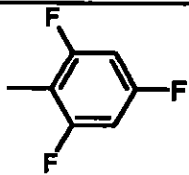
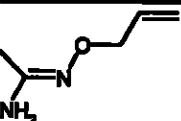
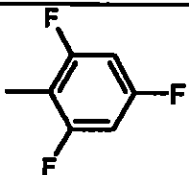
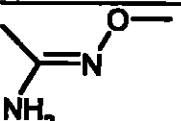
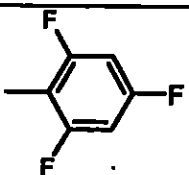
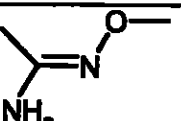
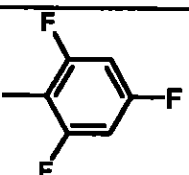
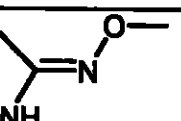
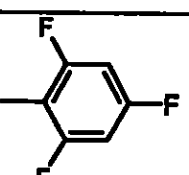
Ex. No.	$R^1 \quad R^2$ N	R^3	R^4	R^5	R^6	logP
10	-NH ₂	H		Cl		1.82
11	-NH ₂	H		Cl		2.03
12		H		Cl		2.34
13		H		Cl		2.1
14		H		Cl		5.14
15		H		Cl		3.88
16		H		Cl		5.69
17		H		Cl		4.99

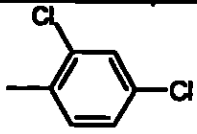
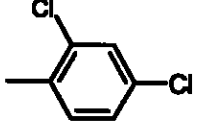
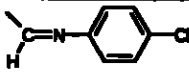
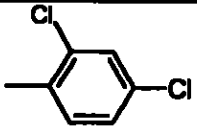
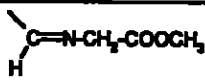
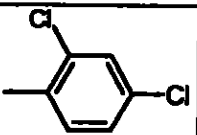
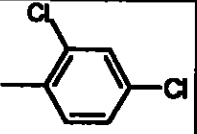
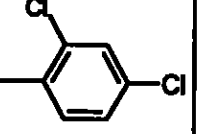
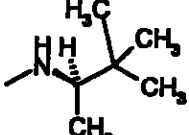
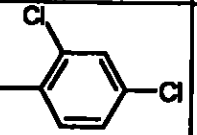
Ex. No.	$\begin{array}{c} R^1 \\ \\ R^2 \\ \\ N \\ \end{array}$	R^3	R^4	R^5	R^6	logP
18	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \end{array}$	H		Cl		4.97
19	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-CH(CH_3)_2 \end{array}$	H		Cl		4.49
20	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-CF_3 \end{array}$	H		Cl		4.27
21	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \end{array}$	H		Cl		
22	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \\ \text{chiral (R)} \end{array}$	H		Cl		
23	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \\ \text{chiral (S)} \end{array}$	H		Cl		
24	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \end{array}$	H		Cl		
25	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \\ \text{chiral (R)} \end{array}$	H		Cl		

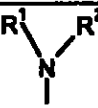
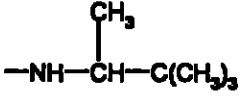
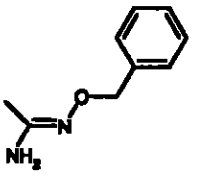
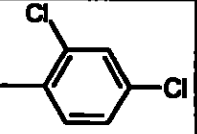
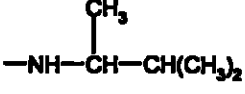
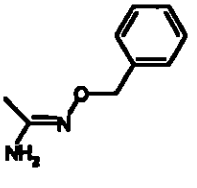
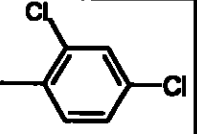
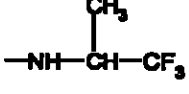
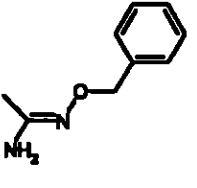
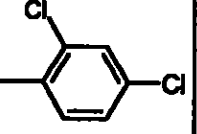
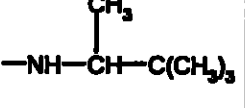
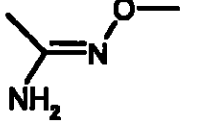
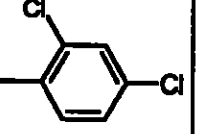
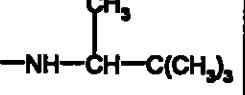
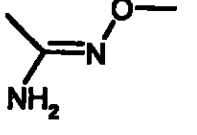
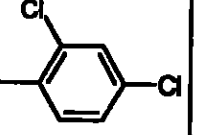
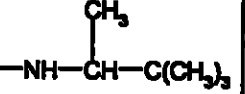
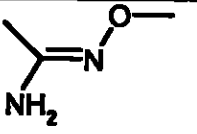
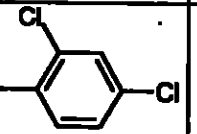
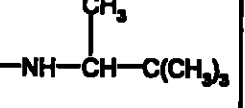
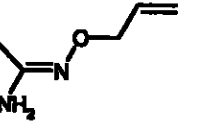
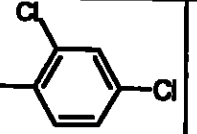
Ex. No.	$\begin{array}{c} R^1 \\ \\ R^2 \\ \\ N \\ \end{array}$	R^3	R^4	R^5	R^6	logP
26	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \\ \text{chiral (S)} \end{array}$	H		Cl		
27	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \end{array}$	H		Cl		
28	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \\ \text{chiral (R)} \end{array}$	H		Cl		
29	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \\ \text{chiral (S)} \end{array}$	H		Cl		
30	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \end{array}$	H		Cl		
31	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \\ \text{chiral (R)} \end{array}$	H		Cl		
32	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \\ \text{chiral (S)} \end{array}$	H		Cl		
33	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-CH(CH_3)_2 \end{array}$	H		Cl		

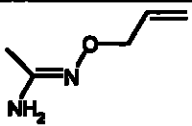
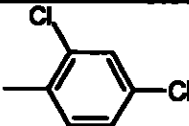
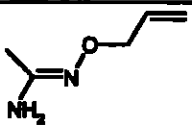
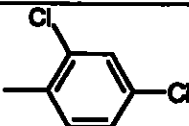
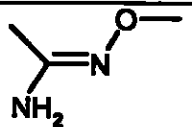
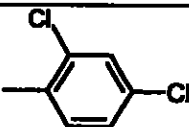
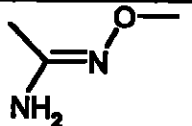
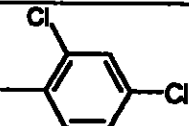
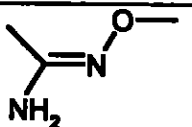
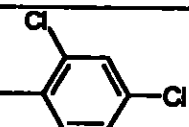
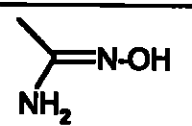
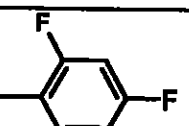
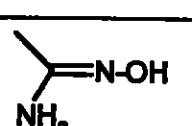
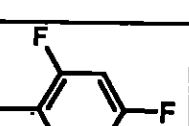
Ex. No.	$\begin{array}{c} R^1 \\ \\ R^2 \\ \\ N \\ \end{array}$	R^3	R^4	R^5	R^6	logP
34	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-CH(CH_3)_2 \\ \text{chiral (R)} \end{array}$	H		Cl		
35	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-CH(CH_3)_2 \\ \text{chiral (S)} \end{array}$	H		Cl		
42	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \end{array}$	H		Cl		
43	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \\ \text{chiral (R)} \end{array}$	H		Cl		
44	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \end{array}$	H		Cl		
45	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \end{array}$	H		Cl		
46	$-NH_2$	H		Cl		

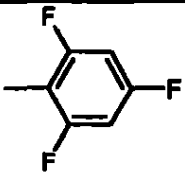
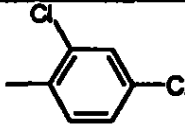
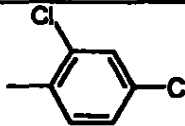
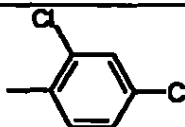
Ex. No.	R^1 R^2 N	R^3	R^4	R^5	R^6	logP
47	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{NH}-\text{CH}-\text{CF}_3 \end{array}$	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{N}-\text{OH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Cl		
48	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{R} \end{array}$	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Cl		
49	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{NH}-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Cl		
50	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Cl		
51	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{NH}-\text{CH}-\text{CF}_3 \end{array}$	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Cl		
52	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{NH}-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Cl		
53	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{NH}-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{chiral (R)} \end{array}$	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Cl		

Ex. No.	$\begin{array}{c} R^1 \\ \\ R^2 \\ \\ N \\ \end{array}$	R^3	R^4	R^5	R^6	logP
54	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \\ \text{chiral (S)} \end{array}$	H		Cl		
55	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \\ \text{chiral (S)} \end{array}$	H		Cl		
56	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \\ \text{chiral (R)} \end{array}$	H		Cl		
57	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \\ \text{chiral (S)} \end{array}$	H		Cl		
58	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-CH(CH_3)_2 \end{array}$	H		Cl		
59	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-CH(CH_3)_2 \\ \text{chiral (R)} \end{array}$	H		Cl		
60	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-CH(CH_3)_2 \\ \text{chiral (S)} \end{array}$	H		Cl		

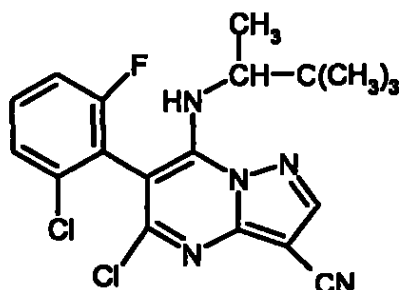
Ex. No.	R^1 R^2 N	R^3	R^4	R^5	R^6	logP
61	CH_3 —NH—CH—C(CH ₃) ₃	H	NH_2 =N—OH	Cl		
62	CH_3 —NH—CH—C(CH ₃) ₃ chiral (R)	H	NH_2 =N—OH	Cl		
63	CH_3 —NH—CH—C(CH ₃) ₃	H		Cl		
64	CH_3 —NH—CH—C(CH ₃) ₃	H		Cl		
65	—NH ₂	H	NH_2 =O	Cl		
66	CH_3 —NH—CH—CF ₃	H	NH_2 =N—OH	Cl		
67	 R	H	NH_2 =O	Cl		

Ex. No.	R^1 R^2 	R^3	R^4	R^5	R^6	logP
68		H		Cl		
69		H		Cl		
70		H		Cl		
71		H		Cl		
72	 chiral (R)	H		Cl		
73	 chiral (S)	H		Cl		
74		H		Cl		

Ex. No.	$\begin{array}{c} R^1 \\ \\ R^2 \\ \\ N \\ \end{array}$	R^3	R^4	R^5	R^6	logP
75	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \\ \text{chiral (R)} \end{array}$	H		Cl		
76	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \\ \text{chiral (S)} \end{array}$	H		Cl		
77	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-CH(CH_3)_2 \end{array}$	H		Cl		
78	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-CH(CH_3)_2 \\ \text{chiral (R)} \end{array}$	H		Cl		
79	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-CH(CH_3)_2 \\ \text{chiral (S)} \end{array}$	H		Cl		
80	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-CH(CH_3)_2 \end{array}$	H		Cl		
81	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-CH(CH_3)_2 \\ \text{chiral (R)} \end{array}$	H		Cl		

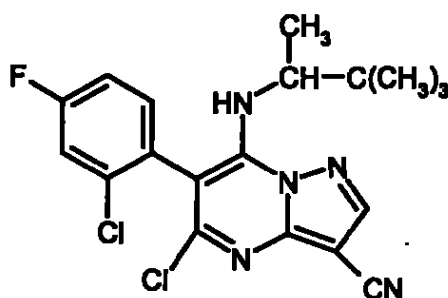
Ex. No.	$\begin{array}{c} R^1 \\ \\ R^2 \\ \\ N \\ \end{array}$	R^3	R^4	R^5	R^6	logP
82	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-CH(CH_3)_2 \\ \text{chiral (S)} \end{array}$	H	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ NH_2 \end{array} = N-OH$	Cl		
83	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-CH(CH_3)_2 \\ \text{chiral (S)} \end{array}$	H	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ NH_2 \end{array} = N-OH$	Cl		
84	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-CH(CH_3)_2 \\ \text{chiral (R)} \end{array}$	H	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ NH_2 \end{array} = N-OH$	Cl		
85	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-CH(CH_3)_2 \\ \text{chiral (S)} \end{array}$	H	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ NH_2 \end{array} = N-OH$	Cl		

logP values are determined in accordance with EEC directive 79/831 Annex V. A8 by HPLC (gradient method, acetonitrile/0.1% aqueous phosphoric acid).

Preparation of starting materials**Example 36**

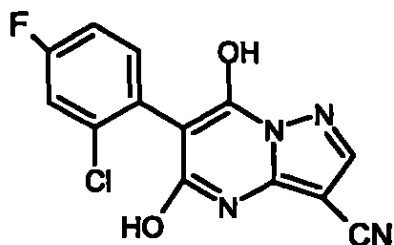
At room temperature, 7.407 g (73.194 mmol) of 2-amino-3,3-dimethylbutane are added with
5 stirring to a mixture of 10.0 g (29.27 mmol) of 3-cyano-5,7-dichloro-6-(2-chloro-6-fluorophenyl)-
pyrazolo[1,5-a]pyrimidine in 250 ml of acetonitrile. After the addition has ended, the reaction
mixture is stirred at room temperature for 3 hours and then stirred into a mixture of water and
hydrochloric acid. The resulting solid product is filtered off with suction, washed repeatedly with
water and dried. This gives 10.8 g (90.79% of theory) of 3-cyano-5-chloro-6-(2-chloro-6-
10 fluorophenyl)-7-(3,3-dimethylbut-2-ylamino)pyrazolo[1,5-a]pyrimidine.

HPLC: $\log P = 4.59$.

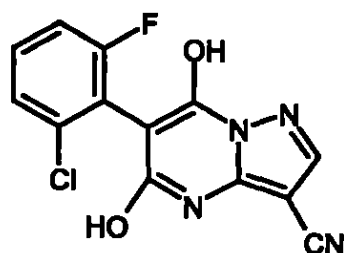
Example 37

The compound of the formula shown above is prepared by the method given in Example 18.

15 HPLC: $\log P = 4.78$

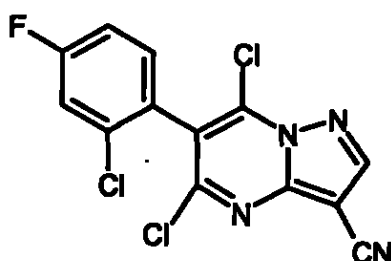
Example 38

48 g (0.184 mol) of dimethyl 2-chloro-4-fluorophenylmalonate are mixed with 19.91 g (0.184 mol)
5 of 4-cyano-5-aminopyrazole and with 37.55 g (0.203 mol) of tri-n-butylamine, and the mixture is
stirred at 180°C for 6 hours. The methanol formed during the reaction is continuously distilled off.
The reaction mixture is then cooled to room temperature. At 95°C and 1 mbar, volatile components
are distilled off. The residue obtained is 6-(2-chloro-4-fluorophenyl)-5,7-dihydroxypyrazolo-
[1,5-a]pyrimidine-3-carbonitrile in the form of a crude product which is used without additional
10 purification for further syntheses.

Example 39

The compound of the formula shown above is prepared according to the method described in
Example 22.

15 HPLC: logP = 0.19

Example 40

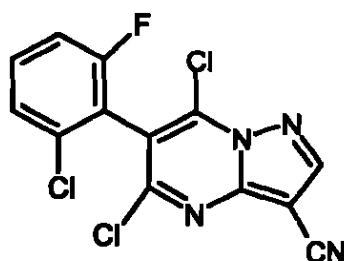
The crude 6-(2-chloro-4-fluorophenyl)-5,7-dihydroxypyrazolo[1,5-a]pyrimidine-3-carbonitrile
prepared according to Example 22 is dissolved in 367.3 g (2.395 mol) of phosphorus oxychloride.

At room temperature, 31.95 g (0.153 mol) of phosphorus pentachloride are added a little at a time. The mixture is then boiled under reflux under reflux for 12 hours. The volatile components are distilled off under reduced pressure, dichloromethane is added to the residue and the mixture is washed with water. The organic phase is dried over sodium sulfate and concentrated under reduced
5 pressure. The residue is chromatographed on silica gel using 3 parts of cyclohexane and 1 part of ethyl acetate as mobile phase. This gives 21 g of 95.7% pure 3-cyano-5,7-dichloro-6-(2-chloro-4-fluorophenyl)pyrazolo[1,5-a]pyrimidine.

HPLC: $\log P = 3.49$

¹H-NMR (DMSO-d₆, tetramethylsilane): $\delta = 7.44-7.52$ (1H); 7.62-7.66 (1H); 7.71-7.77 (1H); 9.03
10 (1H) ppm.

Example 41



The compound of the formula shown above is prepared according to the method described in Example 24.

15 HPLC: $\log P = 3.31$

Use Examples**Example A**

Venturia test (apple)/protective

Solvents: 24.5 parts by weight of acetone

5 24.5 parts by weight of dimethylacetamide

Emulsifier: 1.0 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 solvents 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 application rate. After the spray coating has dried on, the plants are inoculated with an aqueous conidia suspension of the apple scab pathogen *Venturia inaequalis* and then remain in an incubation cabin at about 20°C and 100% relative atmospheric humidity for 1 day.

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

Evaluation is carried out 10 days after the inoculation. 0% means an efficacy which corresponds to that of the control, whereas an efficacy of 100% means that no infection is observed.

In this test, the compounds according to the invention listed in Examples 1, 2, 7, 12 and 13 showed, at an application rate of 100 g/ha, an efficacy of more than 90%.

Example B

Botrytis test (bean)/protective

Solvents: 24.5 parts by weight of acetone

24.5 parts by weight of dimethylacetamide

5 Emulsifier: 1.0 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 solvents 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 application rate. After the spray coating has dried on, two small pieces of agar colonized by *Botrytis cinerea* are placed onto each leaf. The inoculated plants are placed in a dark chamber at about 20°C and 100% relative atmospheric humidity.

15 2 days after the inoculation, the size of the infected areas on the leaves is evaluated. 0% means an efficacy which corresponds to that of the control, whereas an efficacy of 100% means that no infection is observed.

In this test, the compounds according to the invention listed in Examples 1, 2, 7, 12 and 13 showed, at an application rate of 500 g/ha, an efficacy of more than 90%.

Example C**Sphaerotheca test (cucumber)/protective**

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

Emulsifier: 1 part by weight of alkylaryl polyglycol ether

- 5 To prepare 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.

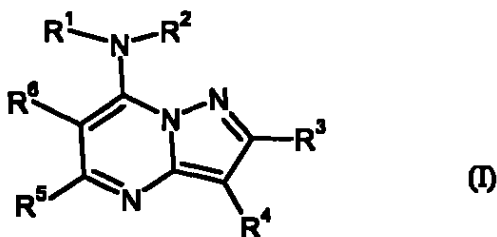
- To test for protective activity, young cucumber plants are sprayed with the preparation of active compound at the stated application rate. 1 day after the treatment, the plants are inoculated with a
10 spore suspension of *Sphaerotheca fuliginea*. The plants are then placed in a greenhouse at 70% relative atmospheric humidity and a temperature of 23°C.

Evaluation is carried out 7 days after the inoculation. 0% means an efficacy which corresponds to that of the control, whereas an efficacy of 100% means that no infection is observed.

- In this test, the compounds according to the invention listed in Examples 2 and 7 showed, at an
15 application rate of 750 g/ha, an efficacy of more than 90%.

Claims

1. A pyrazolopyrimidine of the formula



in which

- 5 R^1 represents hydrogen, optionally substituted alkyl, optionally substituted alkenyl, optionally substituted alkynyl, optionally substituted cycloalkyl or represents optionally substituted heterocyclyl,
- R^2 represents hydrogen or alkyl, or
- 10 R^1 and R^2 together with the nitrogen atom to which they are attached represent an optionally substituted heterocyclic ring,
- R^3 represents hydrogen, halogen, optionally substituted alkyl or optionally substituted cycloalkyl,
- R^4 represents a radical of the formula $\begin{array}{c} \text{---C=X} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$, in which
- X represents an oxygen atom, an HN group, an HO-N group or Z-O-N=, in which
- 15 Z represents optionally substituted alkyl or aralkyl,
- or
- R^4 represents a radical of the formula $\begin{array}{c} \text{---C=N-R}^8 \\ | \\ \text{R}^7 \end{array}$, in which
- R^7 represents hydrogen or alkyl and
- 20 R^8 represents optionally substituted alkyl, optionally substituted alkyl, optionally substituted phenyl or represents optionally substituted phenylamino,

R^5 represents halogen, optionally substituted alkylthio, optionally substituted alkylsulfinyl or represents optionally substituted alkylsulfonyl,

R^6 represents optionally substituted aryl.

2. The pyrazolopyrimidine of the formula (I) as claimed in claim 1 in which

5 R^1 represents hydrogen, alkyl having 1 to 6 carbon atoms which may be mono- to penta-substituted by identical or different substituents from the group consisting of halogen, cyano, hydroxyl, alkoxy having 1 to 4 carbon atoms and cycloalkyl having 3 to 6 carbon atoms,

10 R^1 represents alkenyl having 2 to 6 carbon atoms which may be mono- to trisubstituted by identical or different substituents from the group consisting of halogen, cyano, hydroxyl, alkoxy having 1 to 4 carbon atoms and cycloalkyl having 3 to 6 carbon atoms, or

15 R^1 represents alkynyl having 3 to 6 carbon atoms which may be mono- to trisubstituted by identical or different substituents from the group consisting of halogen, cyano, alkoxy having 1 to 4 carbon atoms and cycloalkyl having 3 to 6 carbon atoms, or

R^1 represents cycloalkyl having 3 to 6 carbon atoms which may be mono- to trisubstituted by identical or different substituents from the group consisting of halogen and alkyl having 1 to 4 carbon atoms, or

20 R^1 represents saturated or unsaturated heterocyclyl having 5 or 6 ring members and 1 to 3 hetero atoms, such as nitrogen, oxygen and/or sulfur, where the heterocyclyl may be mono- or disubstituted by halogen, alkyl having 1 to 4 carbon atoms, cyano, nitro and/or cycloalkyl having 3 to 6 carbon atoms,

R^2 represents hydrogen or alkyl having 1 to 4 carbon atoms, or

25 R^1 and R^2 together with the nitrogen atom to which they are attached represent a saturated or unsaturated heterocyclic ring having 3 to 6 ring members, where the heterocycle may contain a further nitrogen, oxygen or sulfur atom as ring member and where the heterocycle may be substituted up to three times by fluorine, chlorine, bromine, alkyl having 1 to 4 carbon atoms and/or haloalkyl having 1 to 4
30 carbon atoms and 1 to 9 fluorine and/or chlorine atoms,

R^3 represents hydrogen, fluorine, chlorine, bromine, iodine, alkyl having 1 to 4 carbon atoms, haloalkyl having 1 to 4 carbon atoms and 1 to 9 halogen atoms or represents cycloalkyl having 3 to 6 carbon atoms,

R^4 represents a radical of the formula $\begin{array}{c} \text{---C=X} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$, in which

5 X represents an oxygen atom, an HN group or an HO-N group,

or

R^4 represents a radical of the formula $\begin{array}{c} \text{---C=N-R}^8 \\ | \\ \text{R}^7 \end{array}$, in which

R^7 represents hydrogen or alkyl having 1 to 4 carbon atoms and

10 R^8 represents hydroxyl, alkyl having 1 to 4 carbon atoms, where each of the alkyl radicals may be mono- or disubstituted by alkoxy having 1 to 4 carbon atoms, alkylcarbonyl having 1 to 3 carbon atoms in the alkyl moiety and/or alkoxycarbonyl having 1 to 3 carbon atoms in the alkoxy moiety, or

15 R^8 represents phenyl which may be mono- to trisubstituted by identical or different substituents from the group consisting of alkyl having 1 to 4 carbon atoms, alkoxy having 1 to 4 carbon atoms, halogen, nitro and haloalkyl having 1 to 4 carbon atoms and 1 to 5 halogen atoms, or

20 R^8 represents phenylamino which may be mono- to trisubstituted by identical or different substituents from the group consisting of alkyl having 1 to 4 carbon atoms, alkoxy having 1 to 4 carbon atoms, halogen, nitro and haloalkyl having 1 to 4 carbon atoms and 1 to 5 halogen atoms,

R^5 represents fluorine, chlorine, bromine, alkoxy having 1 to 4 carbon atoms, alkylthio having 1 to 4 carbon atoms, alkylsulfinyl having 1 to 4 carbon atoms or alkylsulfonyl having 1 to 4 carbon atoms, and

25 R^6 represents phenyl which may be mono- to tetrasubstituted by identical or different substituents from the group consisting of halogen, cyano, nitro, amino, hydroxyl, formyl, carboxyl, carbamoyl, thiocarbamoyl;

in each case straight-chain or branched alkyl, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyl or alkylsulfonyl having in each case 1 to 6 carbon atoms;

in each case straight-chain or branched alkenyl or alkenyloxy having in each case 2 to 6 carbon atoms;

- 5 in each case straight-chain or branched haloalkyl, haloalkoxy, haloalkylthio, haloalkylsulfinyl or haloalkylsulfonyl having in each case 1 to 6 carbon atoms and 1 to 13 identical or different halogen atoms;

in each case straight-chain or branched haloalkenyl or haloalkenyloxy having in each case 2 to 6 carbon atoms and 1 to 11 identical or different halogen atoms;

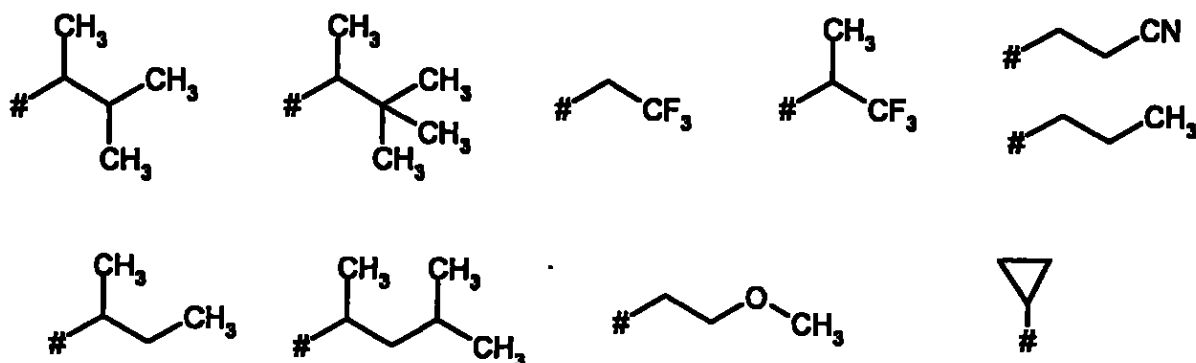
- 10 in each case straight-chain or branched alkylamino, dialkylamino, alkylcarbonyl, alkylcarbonyloxy, alkoxycarbonyl, alkylsulfonyloxy, hydroximinoalkyl or alkoximinoalkyl having in each case 1 to 6 carbon atoms in the individual alkyl moieties;

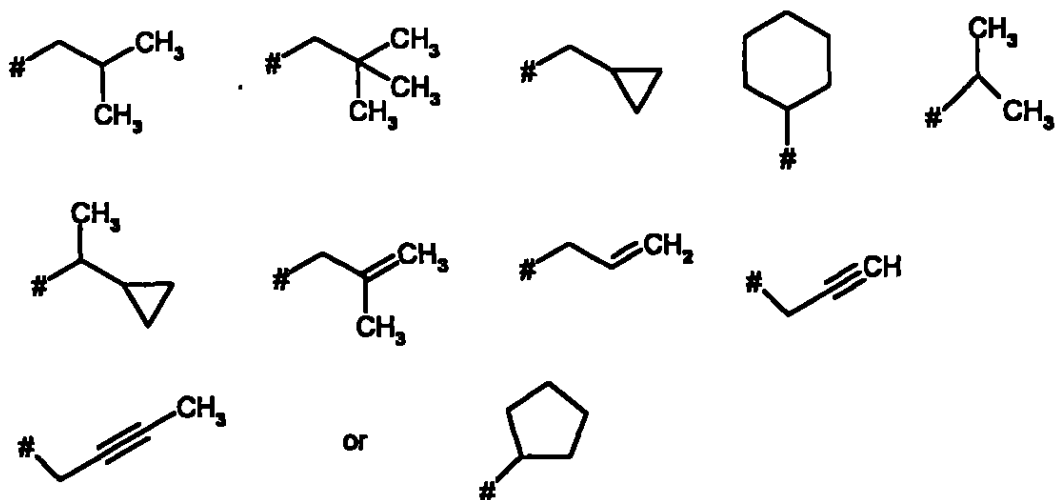
cycloalkyl having 3 to 6 carbon atoms,

- 15 2,3-attached 1,3-propanediyl, 1,4-butanediyl, methylenedioxy ($-O-CH_2-O-$) or 1,2-ethylenedioxy ($-O-CH_2-CH_2-O-$), where the radicals may be mono- or polysubstituted by identical or different substituents from the group consisting of halogen, alkyl having 1 to 4 carbon atoms and haloalkyl having 1 to 4 carbon atoms and 1 to 9 identical or different halogen atoms.

- 20 3. The pyrazolopyrimidine of the formula (I) as claimed in claim 1 or 2 in which

R^1 represents hydrogen or a radical of the formula





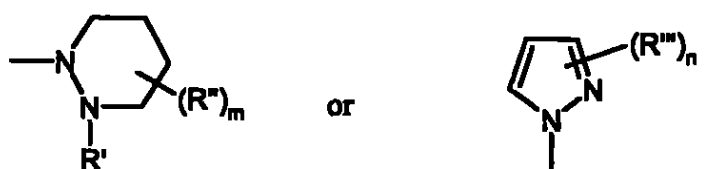
where # denotes the point of attachment,

R^2 represents hydrogen, methyl, ethyl or propyl, or

5 R^1 and R^2 together with the nitrogen atom to which they are attached represent pyrrolidinyl, piperidinyl, morpholinyl, thiomorpholinyl, piperazinyl, 3,6-dihydro-1(2H)-piperidinyl or tetrahydro-1(2H)-pyridazinyl, where these radicals may be substituted by 1 to 3 fluorine atoms, 1 to 3 methyl groups and/or trifluoromethyl,

or

10 R^1 and R^2 together with the nitrogen atom to which they are attached represent a radical of the formula



in which

R^1 represents hydrogen or methyl,

15 R'' represents methyl, ethyl, fluorine, chlorine or trifluoromethyl,

m represents the number 0, 1, 2 or 3, where R'' represents identical or different radicals if m represents 2 or 3,

79

$R^{''''}$ represents methyl, ethyl, fluorine, chlorine or trifluoromethyl

and

n represents the number 0, 1, 2 or 3, where $R^{''''}$ represents identical or different radicals if n represents 2 or 3,

5 R^3 represents hydrogen, fluorine, chlorine, bromine, iodine, methyl, ethyl, isopropyl, cyclopropyl, cyclobutyl, cyclopentyl, cyclohexyl, trifluoromethyl, 1-trifluoromethyl-2,2,2-trifluoroethyl or heptafluoroisopropyl,

R^4 represents a radical of the formula $\begin{array}{c} \text{---C=X, in which} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$

X represents an oxygen atom, a sulfur atom, an HN or an HO-N group, or

10 R^4 represents a radical of the formula $\begin{array}{c} \text{---C=N-R}^8, \text{ in which} \\ | \\ \text{R}^7 \end{array}$

R^7 represents hydrogen, methyl or ethyl and

R^8 represents alkyl having 1 or 2 carbon atoms, where each of these alkyl radicals may be substituted by methoxy, ethoxy, methylcarbonyl, ethylcarbonyl, methoxycarbonyl or ethoxycarbonyl, or

15 R^8 represents phenyl which may be mono- to trisubstituted by identical or different substituents from the group consisting of methyl, ethyl, methoxy, ethoxy, fluorine, chlorine, bromine, nitro and trifluoromethyl, or

20 R^8 represents phenylamino which may be mono- to trisubstituted by identical or different substituents from the group consisting of methyl, ethyl, methoxy, ethoxy, fluorine, chlorine, bromine, nitro and trifluoromethyl,

R^5 represents fluorine, chlorine, bromine, methoxy, ethoxy, methylthio, methylsulfinyl or methylsulfonyl, and

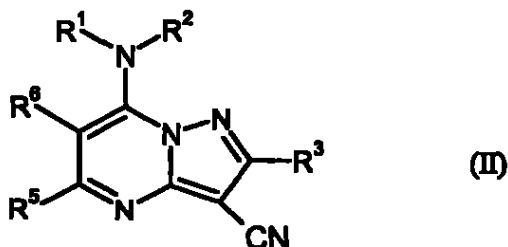
25 R^6 represents phenyl which may be mono- to trisubstituted by identical or different substituents from the group consisting of fluorine, chlorine, bromine, cyano, nitro, formyl, methyl, ethyl, n- or i-propyl, n-, i-, s- or t-butyl, allyl, propargyl, methoxy, ethoxy, n- or i-propoxy, methylthio, ethylthio, n- or i-propylthio, methylsulfinyl,

- ethylsulfinyl, methylsulfonyl, ethylsulfonyl, allyloxy, propargyloxy, trifluoromethyl, trifluoroethyl, difluoromethoxy, trifluoromethoxy, difluorochloromethoxy, trifluoroethoxy, difluoromethylthio, difluorochloromethylthio, trifluoromethylthio, trifluoromethylsulfinyl, trifluoromethylsulfonyl, trichloroethynyloxy, trifluoroethynyloxy, chloroallyloxy, iodopropargyloxy, methylamino, ethylamino, n- or i-propylamino, dimethylamino, diethylamino, acetyl, propionyl, acetyloxy, methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, hydroximinomethyl, hydroximinomethyl, methoximinomethyl, ethoximinomethyl, methoximinomethyl, ethoximinomethyl, cyclopropyl, cyclobutyl, cyclopentyl or cyclohexyl,
- 2,3-attached 1,3-propanediyl, methylenedioxy (-O-CH₂-O-) or 1,2-ethylenedioxy (-O-CH₂-CH₂-O-), where these radicals may be mono- or polysubstituted by identical or different substituents from the group consisting of fluorine, chlorine, methyl, ethyl, n-propyl, i-propyl and trifluoromethyl.
4. The pyrazolopyrimidine of the formula (I) as claimed in one or more of claims 1 to 3 in which
- R⁵ represents fluorine, chlorine, bromine, methoxy or methylthio and
- R⁶ represents 2,4-, 2,5- or 2,6-disubstituted phenyl or 2-substituted phenyl or represents 2,4,6-trisubstituted phenyl, where the substituents are selected from the group
- fluorine, chlorine, bromine, cyano, nitro, formyl, methyl, ethyl, n- or i-propyl, n-, i-, s- or t-butyl, allyl, propargyl, methoxy, ethoxy, n- or i-propoxy, methylthio, ethylthio, n- or i-propylthio, methylsulfinyl, ethylsulfinyl, methylsulfonyl, ethylsulfonyl, allyloxy, propargyloxy, trifluoromethyl, trifluoroethyl, difluoromethoxy, trifluoromethoxy, difluorochloromethoxy, trifluoroethoxy, difluoromethylthio, difluorochloromethylthio, trifluoromethylthio, trifluoromethylsulfinyl, trifluoromethylsulfonyl, trichloroethynyloxy, trifluoroethynyloxy, chloroallyloxy, iodopropargyloxy, methylamino, ethylamino, n- or i-propylamino, dimethylamino, diethylamino, acetyl, propionyl, acetyloxy, methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, hydroximinomethyl, hydroximinomethyl, methoximinomethyl, ethoximinomethyl, methoximinomethyl, ethoximinomethyl, cyclopropyl, cyclobutyl, cyclopentyl or cyclohexyl,

2,3-attached 1,3-propanediyl, methylenedioxy (-O-CH₂-O-) or 1,2-ethylenedioxy (-O-CH₂-CH₂-O-), where these radicals may be mono- or polysubstituted by identical or different substituents from the group consisting of fluorine, chlorine, methyl, ethyl, n-propyl, i-propyl and trifluoromethyl.

- 5 5. A process for preparing pyrazolopyrimidines of the formula (I) as claimed in one or more of claims 1 to 4, characterized in that

a) cyano compounds of the formula



in which

10 R¹, R², R³, R⁴ and R⁵ are as defined above

are either

α) reacted with acids and water, if appropriate in the presence of a diluent,

or

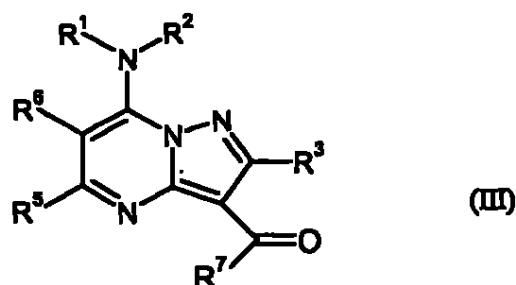
15 β) reacted with hydroxylamine or a hydroxylammonium salt in the presence of a diluent and, if appropriate, in the presence of a catalyst,

or

γ) reacted with ammonium chloride in the presence of a base and in the presence of a diluent,

or

b) carbonyl compounds of the formula



in which

R^1, R^2, R^3, R^5, R^6 and R^7 are as defined above

5 are reacted with amino compounds of the formula



in which

R^8 is as defined above,

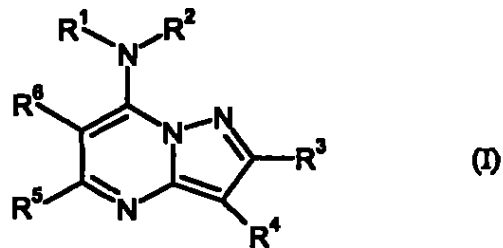
10 in the presence of a diluent and, if appropriate, in the presence of a catalyst, where the amino compounds of the formula (IV) may also be employed in the form of their acid addition salts.

6. A composition for controlling unwanted microorganisms, characterized in that it comprises at least one pyrazolopyrimidine of the formula (I) according to one or more of claims 1 to 4, in addition to extenders and/or surfactants.
- 15 7. The composition as claimed in claim 6, comprising at least one further fungicidally or insecticidally active compound.
8. The use of pyrazolopyrimidines of the formula (I) according to one or more of claims 1 to 4 for controlling unwanted microorganisms.
- 20 9. A method for controlling unwanted microorganisms, characterized in that pyrazolopyrimidines of the formula (I) according to one or more of claims 1 to 4 are applied to the unwanted microorganisms and/or their habitat.

10. A process for preparing compositions for controlling unwanted microorganisms, characterized in that pyrazolopyrimidines of the formula (I) according to one or more of claims 1 to 4 are mixed with extenders and/or surfactants.

Pyrazolopyrimidines**Abstract**

Novel pyrazolopyrimidines of the formula



in which

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 and R^6 are as defined in the description,

a plurality of processes for preparing these compounds and their use for controlling unwanted microorganisms.

PIRAZOLOPIRIMIDINAS.**Campo de la invención**

La invención se refiere a pirazolopirimidinas, a varios procedimientos para su obtención y a su empleo para la lucha contra microorganismos indeseables.

5

Antecedentes de la invención

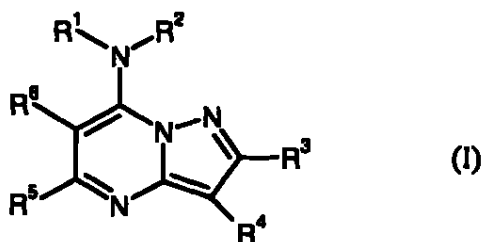
Se ha dado ya a conocer que determinadas pirazolopirimidinas tienen propiedades fungicidas (véanse las publicaciones DE-A 3 130 633 o FR-A 2 794 745).

Puesto que aumentan permanentemente los requisitos ecológicos y económicos exigidos a los fungicidas modernos, por ejemplo en lo que se refiere al espectro de actividad, a la toxicidad, a la selectividad, a las cantidades empleadas, a la formación de
10 residuos y a la posibilidad de fabricación favorable y dado que, además, pueden presentarse problemas con resistencias, existe la tarea permanente de desarrollar nuevos fungicidas que presenten, al menos, en sectores parciales ventajas frente a los conocidos.

Descripción detallada de la invención

15

Se han encontrado ahora nuevas pirazolopirimidinas de la fórmula



en la que

R¹ significa hidrógeno, alquilo en caso dado substituido, alquenilo en caso dado substituido, alquinilo en caso dado substituido, cicloalquilo en caso dado substituido o significa heterociclilo en caso dado substituido,
20

R² significa hidrógeno o alquilo, o

- 2 -

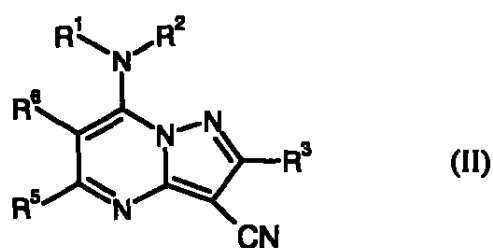
- R^1 y R^2 significan junto con el átomo de nitrógeno, con el que están enlazados, un anillo heterocíclico, en caso dado substituido,
- R^3 significa hidrógeno, halógeno, alquilo en caso dado substituido o cicloalquilo en caso dado substituido,
- 5 R^4 significa un resto de la fórmula $\begin{array}{c} \text{---C=X} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$, en el que
- X significa un átomo de oxígeno, un grupo HN-, un grupo HO-N- o Z-O-N=, donde
- Z significa alquilo o aralquilo en caso dado substituidos,
- o
- 10 R^4 significa un resto de la fórmula $\begin{array}{c} \text{---C=N-R}^8 \\ | \\ \text{R}^7 \end{array}$, donde
- R^7 significa hidrógeno o alquilo y
- R^8 significa alquilo en caso dado substituido, fenilo en caso dado substituido o significa fenilamino en caso dado substituido,
- R^5 significa halógeno, alcoxi en caso dado substituido, alquiltio en caso dado substituido,
- 15 R^5 significa alquilsulfinilo en caso dado substituido o alquilsulfonilo en caso dado substituido y
- R^6 significa arilo en caso dado substituido.

Además, se ha encontrado que pueden obtenerse las pirazolopirimidinas de la fórmula (I), si

- 20 a) se hacen reaccionar ciano-compuestos de la fórmula

87
87

- 3 -



en la que

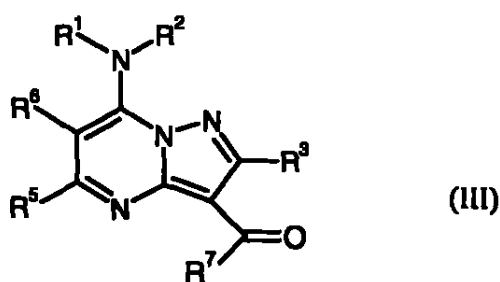
R^1, R^2, R^3, R^5 y R^6 tienen los significados anteriormente indicados,

bien

- 5 $\alpha)$ con ácidos y agua, en caso dado en presencia de un diluyente,
- $\beta)$ con hidroxilamina o con una sal de hidroxilamonio en presencia de un
 diluyente y, en caso dado, en presencia de un catalizador,
- o
- $\gamma)$ con cloruro de amonio en presencia de una base y en presencia de un
- 10 diluyente,

o

- b) se hacen reaccionar carbonil-compuestos de la fórmula



en la que

- 15 R^1, R^2, R^3, R^5, R^6 y R^7 tienen los significados anteriormente indicados,
 con amino-compuestos de la fórmula



(IV)

en la que

R^8 tiene los significados anteriormente indicados,

- 5 en presencia de un diluyente y, en caso dado, en presencia de un catalizador, pudiéndose emplear también los amino-compuestos de la fórmula (IV) en forma de sus sales de adición con ácidos.

Finalmente, se ha encontrado que las pirazolopirimidinas de la fórmula (I) son adecuadas de una manera muy buena para la lucha contra los microorganismos
10 indeseables. Éstas presentan, ante todo, una potente actividad fungicida y pueden emplearse tanto en la protección de las plantas como en la protección de los materiales.

Los compuestos según la invención pueden presentarse, de acuerdo con el cuadro de sustitución, en caso dado como mezclas de las diversas formas isómeras posibles, especialmente de los estereoisómeros, tales como los isómeros E y Z, treo y eritro, así
15 como de los isómeros ópticos, en caso dado también en forma de tautómeros. Cuando R^6 en ambos átomos, que son contiguos al punto de enlace, estén substituidos de manera diferente, los compuestos correspondientes pueden presentarse en una forma especial de estereoisomería y, concretamente, en forma de atropisómeros.

Las pirazolopirimidinas, según la invención, están definidas, en general, por
20 medio de la fórmula (I). Son preferentes aquellos compuestos de la fórmula (I), en los que

R^1 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, que puede estar substituido de una a cinco veces, de forma igual o de formas diferentes por halógeno, por ciano, por hidroxilo, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono y/o por
25 cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono,

- 5 -

- R¹** significa alqueno con 2 a 6 átomos de carbono, que puede estar substituido de una a tres veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno, por ciano, por hidroxí, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, o
- 5 R¹** significa alquino con 3 a 6 átomos de carbono, que puede estar substituido de una a tres veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno, por ciano, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, o
- 10 R¹** significa cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, que puede estar substituido de una a tres veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno y/o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, o
- 15 R¹** significa heterociclilo saturado o insaturado con 5 o 6 miembros en el anillo y 1 hasta 3 heteroátomos, tales como nitrógeno, oxígeno y/o azufre, pudiendo estar substituido el heterociclo una o dos veces por halógeno, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por ciano, por nitro y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono,
- R²** significa hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, o
- 20 R¹ y R²** significan junto con el átomo de nitrógeno, con el que están enlazados, un anillo saturado o insaturado, heterocíclico, con 3 a 6 miembros en el anillo, pudiendo contener el heterociclo otro átomo de nitrógeno, de oxígeno o de azufre como miembro del anillo y pudiendo estar substituido el heterociclo hasta tres veces por flúor, por cloro, por bromo, por alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono y/o por halógenoalquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono y 1 hasta 9 átomos de flúor y/o de cloro,

- 6 -

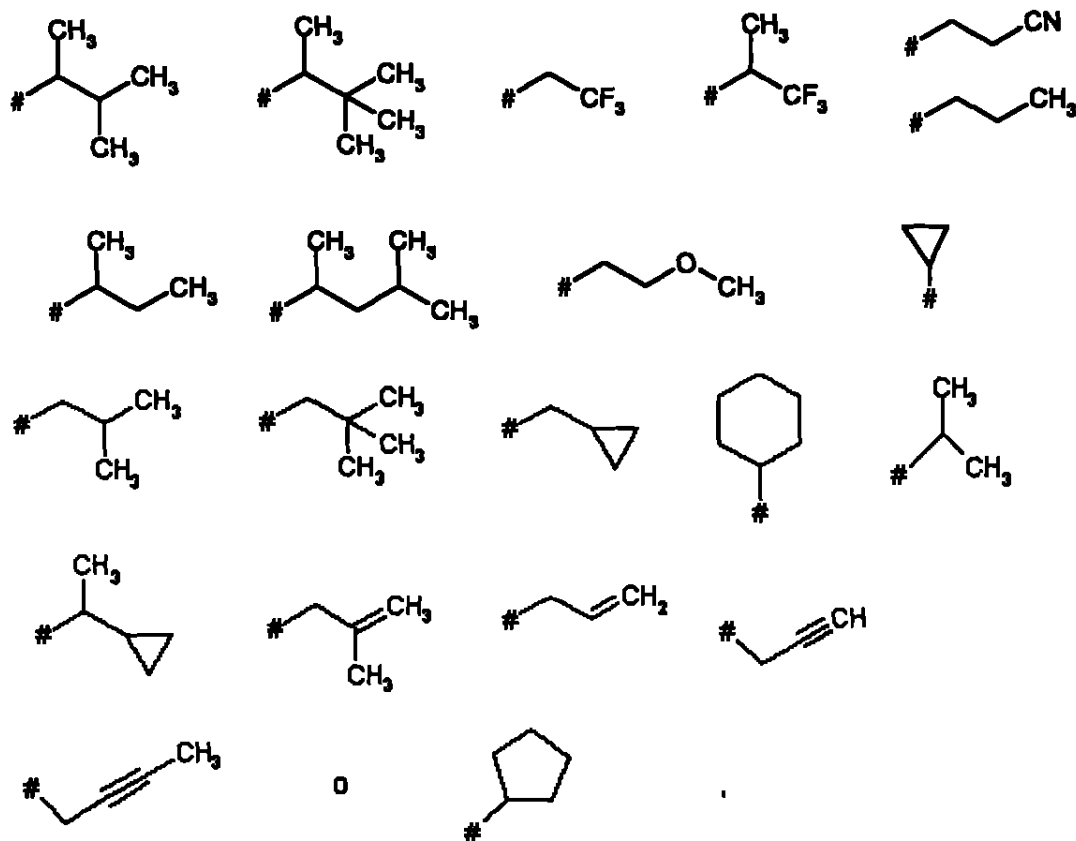
- R³** significa hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo, alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, halógenoalquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono y 1 hasta 9 átomos de halógeno o significa cicloalquilo con 3 hasta 6 átomos de carbono,
- R⁴** significa un resto de la fórmula $\begin{array}{c} \text{---C=X} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$, donde
- 5 X** significa un átomo de oxígeno, un grupo HN-, un grupo HO-N- o Z-O-N=, donde Z significa alquilo o arilalquilo,
- o**
- R⁴** significa un resto de la fórmula $\begin{array}{c} \text{---C=N-R}^8 \\ | \\ \text{R}^7 \end{array}$, donde
- R⁷** significa hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y
- 10 R⁸** significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, pudiendo estar substituido cada resto alquilo una o dos veces por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, por alquilcarbonilo con 1 a 3 átomos de carbono en la parte alquilo y/o por alcoxicarbonilo con 1 a 3 átomos de carbono en la parte alcoxi,
- R⁸** significa fenilo, que puede estar substituido de una a tres veces, de forma igual o
- 15** de formas diferentes, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, por halógeno, por nitro y/o por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono y 1 a 5 átomos de halógeno, o
- R⁸** significa fenilamino, que puede estar substituido de una a tres veces, de forma igual o de formas diferentes por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alcoxi
- 20** con 1 a 4 átomos de carbono, por halógeno, por nitro y/o por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono y 1 a 5 átomos de halógeno,
- R⁵** significa flúor, cloro, bromo, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, alquiltio con 1 a 4 átomos de carbono, alquilsulfinilo con 1 a 4 átomos de carbono o alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, y

- R⁶** significa fenilo, que puede estar substituido de una a cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno, por ciano, por nitro, por amino, por hidroxilo, por formilo, por carboxi, por carbamoilo, por tiocarbamoilo;
- 5** significa alquilo, alcoxi, alquiltio, alquilsulfinilo o alquilsulfonilo respectivamente de cadena lineal o de cadena ramificada con, respectivamente, 1 a 6 átomos de carbono;
- significa alquenilo o alqueniloxi de cadena lineal o de cadena ramificada con, respectivamente, 2 hasta 6 átomos de carbono;
- 10** significa halógenoalquilo, halógenoalcoxi, halógenoalquiltio, halógenoalquilsulfinilo o halógenoalquilsulfonilo respectivamente de cadena lineal o de cadena ramificada con, respectivamente, 1 hasta 6 átomos de carbono y 1 hasta 13 átomos de halógeno iguales o diferentes;
- significa halógenoalquilo o halógenoalqueniloxi respectivamente de cadena lineal o de cadena ramificada con, respectivamente, 2 hasta 6 átomos de carbono y 1 hasta 11 átomos de halógeno iguales o diferentes;
- 15** significa alquilamino, dialquilamino, alquilcarbonilo, alquilcarboniloxi, alcóxicarbonilo, alquilsulfoniloxi, hidroximinoalquilo o alcóxiiminoalquilo respectivamente de cadena lineal o de cadena ramificada con, respectivamente, 1 hasta 6 átomos de carbono en las partes alquilo individuales;
- 20** significa cicloalquilo con 3 hasta 6 átomos de carbono, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, metilendiol (-O-CH₂-O) o 1,2-etilendiol (-O-CH₂-CH₂-O-) enlazados en la posición 2,3, pudiendo estar substituidos los restos una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes por halógeno, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y/o por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono y 1 a 9 átomos de halógeno iguales o diferentes.
- 25**

- 8 -

Son especialmente preferentes aquellas pirazolopirimidinas de la fórmula (I), en las que

R^1 significa hidrógeno o un resto de la fórmula



5

donde # marca el punto de enlace,

R^2 significa hidrógeno, metilo, etilo o propilo,

R^1 y R^2 significan junto con el átomo de nitrógeno, con el que están enlazados, pirrolidinilo, piperidinilo, morfolinilo, tiomorfolinilo, piperazinilo, 3,6-dihidro-1(2H)-piperidinilo o tetrahydro-1(2H)-piridazinilo, pudiendo estar substituidos esto restos por 1 a 3 átomos de flúor, por 1 a 3 grupos metilo y/o por trifluórmétilo,

10

o

- 9 -

R^1 y R^2 significan junto con el átomo de nitrógeno, con el que están enlazados, un resto de la fórmula



donde

- 5 R' significa hidrógeno o metilo,
 R'' significa metilo, etilo, flúor, cloro o trifluórmétilo,
 m significa los números 0, 1, 2 o 3, significando R'' restos iguales o diferentes cuando m signifique 2 o 3,
 R''' significa metilo, etilo, flúor, cloro o trifluórmétilo
- 10 y
 n significa los números 0, 1, 2 o 3, significando R''' restos iguales o diferentes, cuando n signifique 2 o 3,
- R^3 significa hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo, metilo, etilo, isopropilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, trifluórmétilo, 1-trifluórmétil-
15 2,2,2-trifluóretilo o heptafluorisopropilo,
- R^4 significa un resto de la fórmula $\begin{array}{c} \text{---C=X} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$, donde
 X significa un átomo de oxígeno, un grupo HN-, un grupo HO-N- o Z-O-N=, donde Z significa alquilo o arilalquilo, o
- R^4 significa un resto de la fórmula $\begin{array}{c} \text{---C=N-R}^8 \\ | \\ \text{R}^7 \end{array}$, donde
- 20 R^7 significa hidrógeno, metilo o etilo y

- 10 -

- R⁸** significa alquilo con 1 o 2 átomos de carbono, pudiendo estar substituido cada uno de estos restos alquilo por metoxi, por etoxi, por metilcarbonilo, por etilcarbonilo, por metoxicarbonilo o por etoxicarbonilo o
- R⁸** significa fenilo, que puede estar substituido de una a tres veces, de forma igual o de formas diferentes, por metilo, por etilo, por metoxi, por etoxi, por flúor, por cloro, por bromo, por nitro y/o por trifluórmétilo, o
- R⁸** significa fenilamino, que puede estar substituido de una a tres veces, de forma igual o de formas diferentes, por metilo, por etilo, por metoxi, por etoxi, por flúor, por cloro, por bromo, por nitro y/o por trifluórmétilo,
- R⁵** significa flúor, cloro, bromo, metoxi, etoxi, metiltio, metilsulfinilo o metilsulfonilo, y
- R⁶** significa fenilo, que puede estar substituido de una a tres veces, de forma igual o de formas diferentes, por flúor, por cloro, por ciano, por nitro, por formilo, por metilo, por etilo, por n- o i-propilo, por n-, i-, s- o t-butilo, por alilo, por propargilo, por metoxi, por etoxi, por n- o i-propoxi, por metiltio, por etiltio, por n- o i-propiltio, por metilsulfinilo, por etilsulfinilo, por metilsulfonilo, por etilsulfonilo, por aliloxi, por propargiloxi, por trifluórmétilo, por trifluórmétilo, por difluórmétoxi, por trifluórmétoxi, por difluórmétoxi, por trifluóretoxi, por difluórmétiltio, por difluorclorometiltio, por trifluórmétiltio, por trifluórmétilsulfinilo, por trifluórmétilsulfonilo, por tricloroetinitiloxi, por trifluóretinitiloxi, por cloroaliloxi, por yodopropargiloxi, por metilamino, por etilamino, por n- o i-propilamino, por dimetilamino, por dietilamino, por acetilo, por propionilo, por acetiloxi, por metoxicarbonilo, por etoxicarbonilo, por hidroxiiminometilo, por hidroxiiminoetilo, por metoxiiminometilo, por etoxiiminometilo, por metoxiiminoetilo, por etoxiiminoetilo, por ciclopropilo, por ciclobutilo, por ciclopentilo o por ciclohexilo,

- 11 -

significa 1,3-propanodiilo, metilendioxi (-O-CH₂-O-) o 1,2-etilendioxi (-O-CH₂-CH₂-O-) enlazados en la posición 2,3, pudiendo estar substituidos estos restos una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes, por flúor, por cloro, por metilo, por etilo, por n-propilo, por i-propilo y/o por trifluórmétilo.

5 Un grupo muy especialmente preferente de compuestos según la invención son las pirazolopirimidinas de la fórmula (I), en los que

R¹, R², R³ y R⁴ tienen los significados que han sido indicados precedentemente como especialmente preferentes,

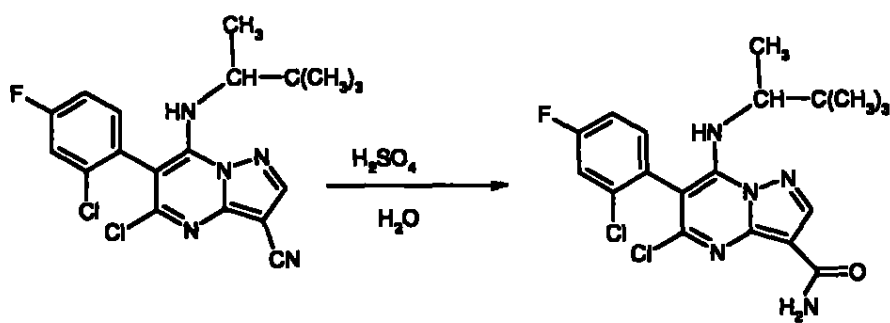
R⁵ significa flúor, cloro, bromo, metoxi o metiltio y

10 R⁶ significa fenilo substituido en las posiciones 2,4, 2,5 o 2,6, o significa fenilo substituido en la posición 2 o significa fenilo trisubstituido en la posición 2,4,6, entrando en consideración como substituyentes aquellos restos que ya han sido citados en el ámbito de la enumeración de las definiciones especialmente preferentes.

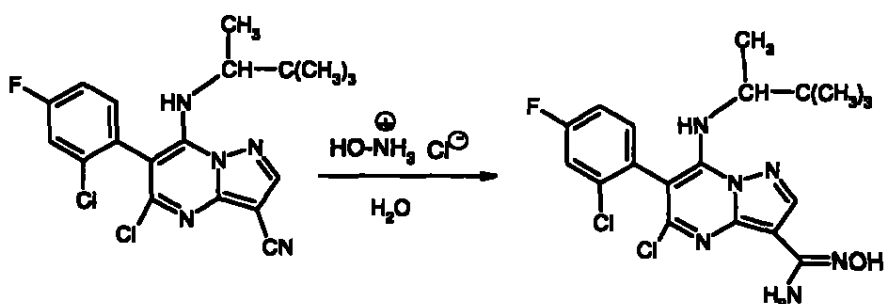
15 Las definiciones de los restos anteriormente indicadas pueden combinarse arbitrariamente entre sí. Además, pueden no estar presentes algunas definiciones individuales.

Si se emplea la 3-ciano-5-cloro-6-(2-cloro-4-flúor-fenil)-7-(3,3-dimetil-but-2-il-amino)-pirazolo[1,5-a]pirimidina como producto de partida y ácido sulfúrico diluido
20 como componente de la reacción, podrá representarse el desarrollo del procedimiento según la invención (a, variante α) por medio del esquema de fórmulas siguientes.

- 12 -

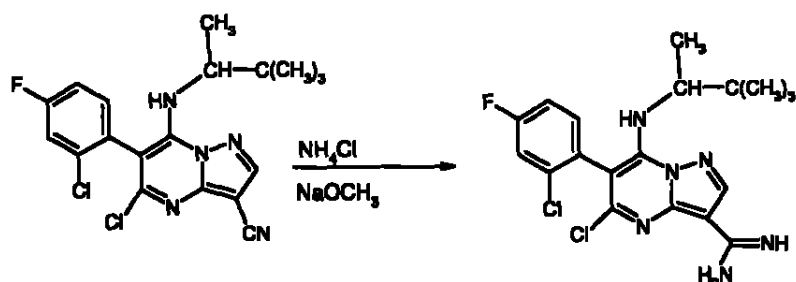


Si se emplea la 3-ciano-5-cloro-6-(2-cloro-4-flúor-fenil)-7-(3,3-dimetil-but-2-il-amino)-pirazolo[1,5-a]pirimidina como producto de partida y el cloruro de hidroxilamonio como componente de la reacción, podrá representarse el desarrollo del procedimiento según la invención (a, variante β) por medio del esquema de fórmulas siguiente.



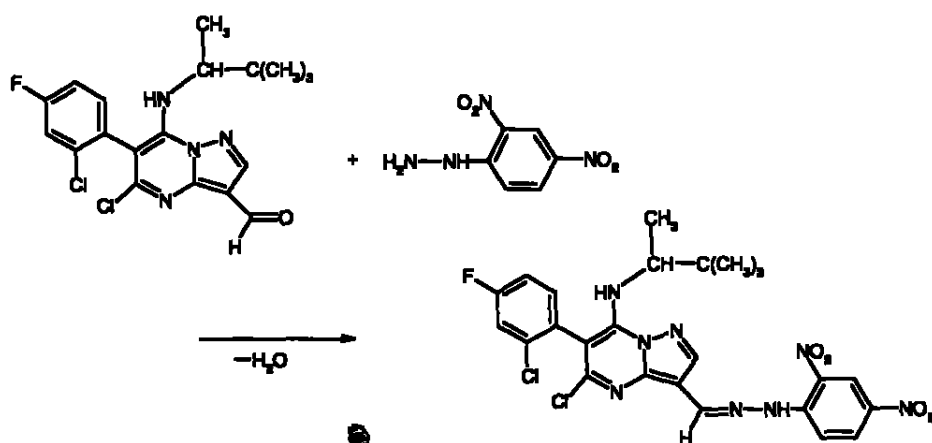
Si se emplea la 3-ciano-5-cloro-6-(2-cloro-4-flúor-fenil)-7-(3,3-dimetil-but-2-il-amino)-pirazolo[1,5-a]pirimidina como producto de partida, cloruro de amonio como componente de la reacción y metilato de sodio como base, podrá representarse el desarrollo del procedimiento según la invención (a, variante γ) mediante el esquema de fórmulas siguiente:

- 13 -



Si se emplea la formil-5-cloro-6-(2-cloro-4-flúor-fenil)-7-(3,3-dimetil-but-2-il-amino)-pirazolo[1,5-a]pirimidina como producto de partida y la 2,4-dinitro-fenil-hidrazina como componente de la reacción, podrá representarse el desarrollo del

5 procedimiento según la invención (b) por medio del esquema de fórmulas siguiente.



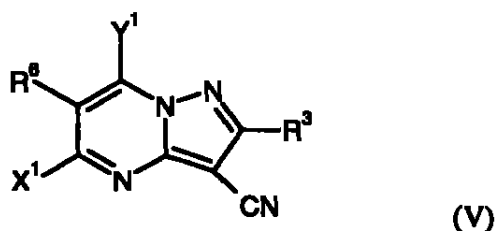
Los ciano-compuestos, necesarios como productos de partida para la realización del procedimiento (a) según la invención están definidos, en general, por medio de la fórmula (II). En esta fórmula R^1 , R^2 , R^3 , R^5 y R^6 tienen preferentemente aquellos

10 significados que ya han sido citados como preferentes para estos restos en relación con la descripción de los compuestos según la invención de la fórmula (I).

Los ciano-compuestos de la fórmula (II) pueden prepararse, si

c) se hacen reaccionar halógeno-pirazolopirimidinas de la fórmula

- 14 -



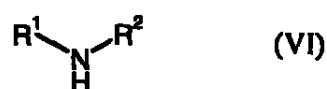
en la que

R^3 y R^6 tienen los significados anteriormente indicados,

X^1 significa halógeno y

5 Y^1 significa halógeno,

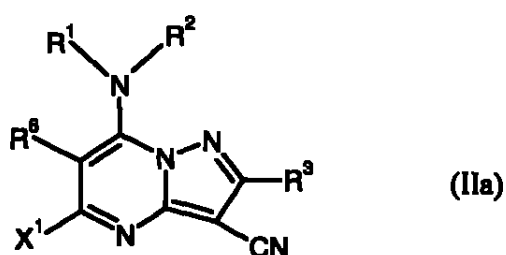
con aminas de la fórmula



en la que /

R^1 y R^2 tienen los significados anteriormente indicados,

10 en caso dado en presencia de un diluyente, en caso dado en presencia de un catalizador y, en caso dado, en presencia de un aceptor de ácido y, en caso dado, en una segunda etapa se hacen reaccionar los ciano-compuestos, obtenidos de este modo, de la fórmula



15 en la que

R^1 , R^2 , R^3 , R^6 y X^1 tienen el significado anteriormente indicado,

con compuestos de la fórmula



en la que

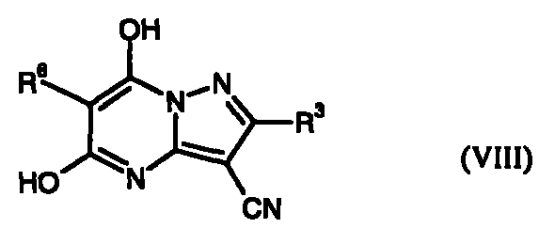
5 R^9 significa alcoxi en caso dado substituido, alquiltio en caso dado substituido, alquilsulfinilo en caso dado substituido o alquilsulfonilo en caso dado substituido y

Me significa sodio o potasio, en caso dado en presencia de un diluyente.

10 Las halógeno-pirazolopirimidinas de la fórmula (V) son conocidas o pueden prepararse según procedimientos conocidos (véanse las publicaciones DE-A 103 28 996 y PCT/EP 03/05 159).

De este modo se obtienen las halógeno-pirazolopirimidinas de la fórmula (V), si

d) se hacen reaccionar dihidroxi-pirazolopirimidinas de la fórmula



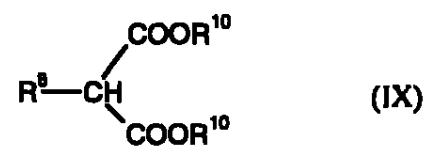
15

en la que

R^3 y R^6 tienen los significados anteriormente indicados, con agentes de halogenación en caso dado en presencia de un diluyente.

Las dihidroxi-pirazolopirimidinas de la fórmula (VIII) pueden prepararse, si

20 e) se hacen reaccionar aril-malonatos de la fórmula



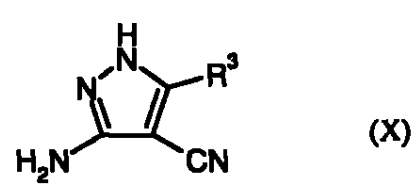
en la que

R^6 tienen los significados anteriormente indicados, y

R^{10} significa alquilo,

con aminopirazoles de la fórmula

5



en la que

R^3 tienen los significados anteriormente indicados,

en caso dado en presencia de un diluyente y, en caso dado, en presencia de una base fuerte.

10

Los aril-malonatos necesarios como productos de partida para la realización del procedimiento (e) están definidos, en general, por medio de la fórmula (IX). En esta fórmula R^6 tiene preferentemente aquellos significados que ya han sido citados como preferentes para estos restos en relación con la descripción de los productos según la invención de la fórmula (I). Preferentemente R^{10} significa alquilo con 1 a 4 átomos de

15

carbono, de forma especialmente preferente significa metilo o etilo.

Los aril-malonatos de la fórmula (IX) son conocidos o pueden prepararse según métodos conocidos (véase la publicación US-A 6 156 925).

20

Los aminopirazoles, necesarios como componentes de la reacción en la realización del procedimiento (e), están definidos, en general, por medio de la fórmula (X). En esta fórmula R^3 tiene preferentemente aquellos significados que ya han sido citados como preferentes para este resto en relación con la descripción de los productos según la invención de la fórmula (I).

Como diluyentes entran en consideración, en la realización del procedimiento (e) todos los disolventes orgánicos inertes usuales. Preferentemente pueden emplearse los hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, tales como el éter de petróleo, el hexano, el heptano, el ciclohexano, el metilciclohexano, el benceno, el tolueno, el xileno
5 o la decalina; los hidrocarburos halogenados tales como el clorobenceno, el diclorobenceno, el diclorometano, el cloroformo, el tetraclorometano, el dicloroetano o el tricloroetano; los éteres, tales como el dietiléter, el diisopropiléter, el metil-t-butiléter, el metil-t-amiléter, el dioxano, el tetrahidrofurano, el 1,2-dimetoxietano, el 1,2-dietoxietano o el anisol; los nitrilos, tales como el acetonitrilo, el propionitrilo, el n- o el
10 i-butironitrilo o el benzonitrilo; las amidas, tales como la N,N-dimetilformamida, la N,N-dimetilacetamida, la N-metilformanilida, la N-metilpirrolidona o la hexametilfósforotriamida; los ésteres tales como el acetato de metilo o el acetato de etilo; los sulfóxidos, tal como el dimetilsulfóxido, las sulfonas, tal como el sulfolano; los alcoholes, tales como el metanol, el etanol, el n- o el i-propanol, el n-, el i-, el sec.- o el
15 terc.-butanol, el etanodiol, el propano-1,2-diol, el etoxietanol, el metoxietanol, el dietilenglicolmonometiléter, el dietilenglicolmonoetiléter, las aminas, tal como la tri-n-butilamina o los ácidos carboxílicos, tal como el ácido acético.

En la realización del procedimiento (e) entran en consideración como bases fuertes los hidruros o los alcoholatos de los metales alcalinotérreos o de los metales
20 alcalinos así como las amidas de los metales alcalinos. De manera ejemplificativa pueden citarse el hidruro de sodio, la amida de sodio, el metilato de sodio, el etilato de sodio o el terc.-butilato de potasio.

En la realización del procedimiento (e) así como también en la realización de los otros procedimientos, descritos en esta solicitud, se trabaja, en general, bajo presión
25 atmosférica.

102
102

- 18 -

Sin embargo es posible trabajar bajo presión más elevada o -en tanto en cuanto no estén contenidos componentes de la reacción fácilmente volátiles-, bajo presión reducida.

Las temperaturas de la reacción en la realización del procedimiento (e) pueden
5 variar respectivamente dentro de amplios límites. En ausencia de bases se trabaja en general a temperaturas comprendidas entre 100°C y 250°C, preferentemente entre 120°C y 200°C. En presencia de bases se trabaja, en general, a temperaturas comprendidas entre 20°C y 120°C, preferentemente comprendidas entre 20°C y 80°C.

En la realización del procedimiento (e) se empleará, sobre 1 mol del aril-
10 malonato de la fórmula (IX), en general desde 1 hasta 15 moles, preferentemente desde 1 hasta 8 moles de aminopirazol de la fórmula (X). La elaboración se lleva a cabo según métodos usuales.

Como agentes para la halogenación entran en consideración en el caso de la realización del procedimiento (d) todos los reactivos usuales, que sean adecuados para
15 un intercambio de los grupos hidroxí, enlazados sobre carbono, por un halógeno. Preferentemente pueden emplearse el tricloruro de fósforo, el tribromuro de fósforo, el pentacloruro de fósforo, el oxícloruro de fósforo, el fosgeno, el cloruro de tionilo, el bromuro de tionilo o sus mezclas. Los compuestos fluorados correspondientes de la fórmula (V) pueden prepararse a partir de los compuestos clorados o bromados mediante
20 reacción con fluoruro de potasio.

Como diluyentes entran en consideración en el caso de la realización del procedimiento (d) todos los disolventes orgánicos usuales para este tipo de halogenaciones. Preferentemente pueden emplearse los hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, tales como el éter de petróleo, el hexano, el heptano, el
25 ciclohexano, el metilciclohexano, el benceno, el tolueno, el xileno o la decalina; los

hidrocarburos halogenados, tales como el clorobenceno, el diclorobenceno, el diclorometano, el cloroformo, el tetraclorometano, el dicloroetano o el tricloroetano.

Sin embargo el propio agente para la halogenación o una mezcla formada por el agente para la halogenación y uno de los diluyentes citados pueden servir como
5 diluyentes.

Las temperaturas de la reacción en la realización del procedimiento (d) pueden variar dentro de amplios límites. En general se trabaja a temperaturas comprendidas entre 20°C y 150°C, preferentemente entre 40°C y 120°C.

En la realización del procedimiento (d) se emplea, sobre 1 mol de la dihidroxi-
10 pirazolopirimidina de la fórmula (VIII), respectivamente un exceso de agente para la halogenación. La elaboración se lleva a cabo según métodos usuales.

Las halógeno-pirazolopirimidinas, necesarias como productos de partida en la realización del procedimiento (c) están definidas, en general, por medio de la fórmula (V). En esta fórmula R^3 y R^6 tienen preferentemente aquellos significados que ya han
15 sido citados como preferentes para estos restos en relación con la descripción de los productos según la invención de la fórmula (I). Preferentemente X^1 e Y^1 significan, respectivamente, flúor, cloro o bromo, de forma especialmente preferente significan flúor o cloro.

Las aminas, necesarias como componentes de la reacción en la realización del
20 procedimiento (c) están definidas, en general, por medio de la fórmula (VI). En esta fórmula R^1 y R^2 tienen preferentemente aquellos significados que ya han sido citados como preferentes para estos restos en relación con la descripción de los compuestos según la invención de la fórmula (I).

Los compuestos, necesarios como componentes de la reacción en la segunda
25 etapa del procedimiento (c), están definidos, en general, por medio de la fórmula (VII). En esta fórmula R^9 significa, preferentemente, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono,

- 20 -

alquiltio con 1 a 4 átomos de carbono, alquilsulfinilo con 1 a 4 átomos de carbono o alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono. Preferentemente Me significa también sodio o potasio.

Son especialmente preferentes los compuestos de la fórmula (VII) en los que R⁹ significa metoxi, etoxi, metiltio, metilsulfinilo o metilsulfonilo y Me significa sodio o potasio.

Las aminas de la fórmula (VI) y también los compuestos de la fórmula (VII) son conocidos o pueden prepararse según procedimientos conocidos.

Como diluyentes entran en consideración, en la realización de la primera etapa del procedimiento (c) según la invención, todos los disolventes orgánicos, inertes, usuales. Preferentemente pueden emplearse los hidrocarburos halogenados, tales como por ejemplo el clorobenceno, el diclorobenceno, el diclorometano, el cloroformo, el tetraclorometano, el dicloroetano o el tricloroetano; los éteres, tales como el dietiléter, el diisopropiléter, el metil-t-butiléter, el metil-t-amiléter, el dioxano, el tetrahidrofurano, el 1,2-dimetoxietano, el 1,2-dietoxietano o el anisol; los nitrilos, tales como el acetonitrilo, el propionitrilo, el n- o el i-butironitrilo o el benzonitrilo; las amidas, tales como la N,N-dimetilformamida, la N,N-dimetilacetamida, la N-metilformanilida, la N-metilpirrolidona o la hexametilfósforotriamida; los ésteres tales como el acetato de metilo o el acetato de etilo, los sulfóxidos, tal como el dimetilsulfóxido; las sulfonas, tal como el sulfolano.

Como aceptores de ácido entran en consideración para la realización del procedimiento (c) según la invención todas las bases inorgánicas u orgánicas usuales en este tipo de reacciones. Preferentemente pueden emplearse los hidruros, los hidróxidos, las amidas, los alcoholatos, los acetatos, los carbonatos o los bicarbonatos de los metales alcalinotérreos o de los metales alcalinos, tales como, por ejemplo, el hidruro de sodio, la amida de sodio, la diisopropilamida de litio, el metilato de sodio, el etilato de sodio, el

terc.-butilato de potasio, el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio, el acetato de sodio, el acetato de potasio, el acetato de calcio, el carbonato de sodio, el carbonato de potasio, el bicarbonato de potasio y el bicarbonato de sodio y, además, compuestos de amonio tales como el hidróxido de amonio, el acetato de amonio y el carbonato de amonio, así como las aminas terciarias, tales como la trimetilamina, la trietilamina, la tributilamina, la N,N-dimetilanilina, la N,N-dimetil-bencilamina, la piridina, la N-metilpiperidina, la N-metilmorfolina, la N,N-dimetilaminopiridina, el diazabicyclooctano (DABCO), el diazabicyclononeno (DBN) o el diazabicycloundeceno (DBU).

Como catalizadores entran en consideración, para la realización del procedimiento (c) según la invención, todos los aceleradores de la reacción usuales para este tipo de reacciones.

Preferentemente pueden emplearse fluoruros tal como el fluoruro de sodio, el fluoruro de potasio o el fluoruro de amonio.

Las temperaturas de la reacción pueden variar dentro de amplios límites en la realización del procedimiento (c) según la invención. En general se trabaja a temperaturas comprendidas entre 0°C y 150°C, preferentemente a temperaturas comprendidas entre 0°C y 80°C.

En la realización del procedimiento (c), según la invención, se emplea, sobre 1 mol de la halógeno-pirazolopirimidina de la fórmula (V), en general, desde 0,5 hasta 10 moles, preferentemente desde 0,8 hasta 2 moles de amina de la fórmula (VI). La elaboración se lleva a cabo según métodos usuales.

Como diluyentes entran en consideración, en la realización de la segunda etapa del procedimiento (c) según la invención, todos los disolventes orgánicos, inertes, usuales. Preferentemente pueden emplearse los hidrocarburos halogenados, tales como por ejemplo el clorobenceno, el diclorobenceno, el diclorometano, el cloroformo, el tetraclorometano, el dicloroetano o el tricloroetano; los éteres, tales como el dietiléter, el

diisopropiléter, el metil-t-butiléter, el metil-t-amiléter, el dioxano, el tetrahydrofurano, el 1,2-dimetoxietano, el 1,2-dietoxietano o el anisol; los nitrilos, tales como el acetonitrilo, el propionitrilo, el n- o el i-butironitrilo o el benzonitrilo; las amidas, tales como la N,N-dimetilformamida, la N,N-dimetilacetamida, la N-metilformanilida, la N-metilpirrolidona o la hexametilfósforotriamida; los ésteres tales como el acetato de metilo o el acetato de etilo, los sulfóxidos, tal como el dimetilsulfóxido; las sulfonas, tal como el sulfolano.

En la realización de la segunda etapa del procedimiento (c) también pueden variar las temperaturas de la reacción dentro de amplios límites. En general se trabaja a temperaturas comprendidas entre 0°C y 150°C, preferentemente a temperaturas comprendidas entre 20°C y 100°C.

En la realización de la segunda etapa del procedimiento (c) se hacen reaccionar los ciano-compuestos de la fórmula (IIa) correspondientes con una cantidad equivalente o con un exceso de un compuesto de la fórmula (VII). La elaboración se lleva a cabo según métodos usuales.

En la realización del procedimiento según la invención (a, variante α) entran en consideración como ácidos todos los ácidos usuales, que sean adecuados para la saponificación de los nitrilos. Preferentemente pueden emplearse los ácidos inorgánicos, tales como el ácido clorhídrico o el ácido sulfúrico.

En la realización del procedimiento según la invención (a, variante α) entran en consideración como diluyentes todos los disolventes orgánicos inertes. De manera ejemplificativa pueden citarse los éteres, tales como el dietiléter, el tetrahydrofurano o el dioxano. Además puede emplearse agua tanto como componente de la reacción así como también a modo de diluyente. De forma especialmente preferente se emplearán ácidos acuosos diluidos, que actúen al mismo tiempo como diluyentes y como componentes de la reacción.

Las temperaturas de la reacción en la realización del procedimiento según la invención (a, variante α) pueden variar dentro de determinados límites. En general se trabaja a temperaturas comprendidas entre 0°C y 60°C, preferentemente entre 10°C y 50°C.

En la realización del procedimiento según la invención (a, variante α) se emplean, sobre 1 mol del ciano-compuesto de la fórmula (II), cantidades equivalentes o incluso un exceso de ácido y de agua. La elaboración se lleva a cabo según métodos usuales. En general se procede de tal manera que la mezcla de la reacción, en caso dado tras concentración previa por evaporación, se agita con hielo y el precipitado formado se separa mediante filtración por succión.

10 Como componentes de la reacción entran en consideración en el caso de la realización del procedimiento según la invención (a, variante β) la hidroxilamina o las sales de hidroxilamonio, tales como el cloruro o el sulfato. Preferentemente puede emplearse el cloruro de hidroxilamonio.

En la realización del procedimiento según la invención (a, variante β) entran en consideración como diluyentes todos los disolventes orgánicos inertes usuales. Preferentemente pueden emplearse los alcoholes, tales como el metanol, el etanol, el n-propanol o el isopropanol.

En la realización del procedimiento según la invención (a, variante β) entran en consideración como catalizadores todos los aceleradores de la reacción usuales para este tipo de reacciones. Preferentemente pueden emplearse catalizadores ácidos o básicos, tales como por ejemplo el intercambiador de iones débilmente básico, que se encuentra en el comercio bajo la denominación Amberlyst A-21®.

En la realización del procedimiento según la invención (a, variante β) las temperaturas de la reacción pueden variar dentro de determinados límites. En general se trabaja a temperaturas comprendidas entre 0° y 80°C, preferentemente entre 10°C y 60°C.

- 24 -

En la realización del procedimiento según la invención (a, variante β) se emplean, sobre 1 mol del ciano-compuesto de la fórmula (II), en general, una cantidad equivalente o un exceso, preferentemente comprendido entre 1,1 y 1,5 moles de hidroxilamina o de sal de hidroxilamonio. La elaboración se lleva a cabo según métodos usuales, en general se
5 procede de tal manera que la mezcla de la reacción se filtra en caso dado y a continuación se concentra por evaporación y el producto aislado se purifica.

En la realización del procedimiento según la invención (a, variante γ) entran en consideración como bases todas las bases inorgánicas usuales para este tipo de reacciones. Preferentemente pueden emplearse los alcoholatos de los metales alcalinos, tales como el
10 metilato de sodio o el terc.-butilato de potasio.

En la realización del procedimiento según la invención (a, variante γ) entran en consideración como diluyentes todos los disolventes orgánicos, usuales para este tipo de reacciones. Preferentemente pueden emplearse los alcoholes, tales como el metanol, el etanol, el n-propanol o el isopropanol.

15 En la realización del procedimiento según la invención (a, variante γ) las temperaturas de la reacción pueden variar dentro de determinados límites. En general se trabaja a temperaturas comprendidas entre 0°C y 80°C, preferentemente entre 10°C y 60°C.

En la realización del procedimiento según la invención (a, variante γ) se emplean, sobre 1 mol del ciano-compuesto de la fórmula (II), en general una cantidad equivalente o
20 un exceso de cloruro de amonio así como una cantidad catalítica de base. La elaboración se lleva a cabo también en este caso según métodos usuales. Las pirazolopirimidinas, preparadas de este modo, de la fórmula (I) pueden aislarse en este caso también en forma de sus sales de adición con cloruro de hidrógeno.

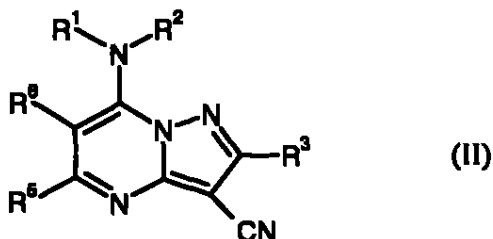
Los ciano-compuestos, necesarios como productos de partida en la realización del
25 procedimiento según la invención (b), están definidos, en general, por medio de la fórmula (III). En esta fórmula R^1 , R^2 , R^3 , R^5 y R^7 tienen preferentemente aquellos significados que

- 25 -

ya han sido citados como preferentes para estos restos en relación con la descripción de los productos según la invención de la fórmula (I).

Los carbonil-compuestos de la fórmula (III) pueden obtenerse, si

f) se hacen reaccionar ciano-compuestos de la fórmula



5

en la que

R^1, R^2, R^3, R^5 y R^6 tienen los significados anteriormente indicados

o bien

α) con diisobutil-hidruro de aluminio en presencia de solución acuosa de cloruro de amonio así como en presencia de un diluyente orgánico,

10

o

β) con compuestos de Grignard de la fórmula



15

en la que

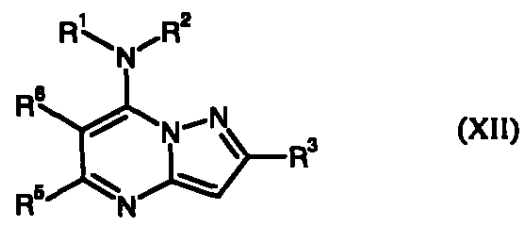
R^{11} significa alquilo y

X^2 significa cloro, bromo o yodo,

en presencia de un diluyente y, en caso dado, en presencia de un catalizador,

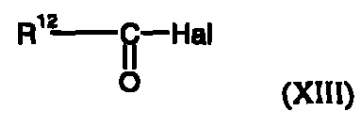
20 o

g) se hacen reaccionar pirazolopirimidinas de la fórmula



en la que

R^1, R^2, R^3, R^5 y R^6 tienen los significados anteriormente indicados
con halogenuros de acilo de la fórmula



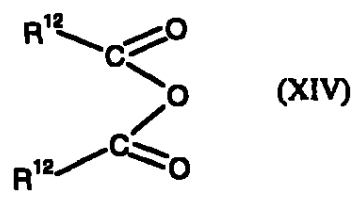
en la que

R^{12} significa alquilo y

Hal significa cloro o bromo,

o

con anhídridos de ácido de la fórmula



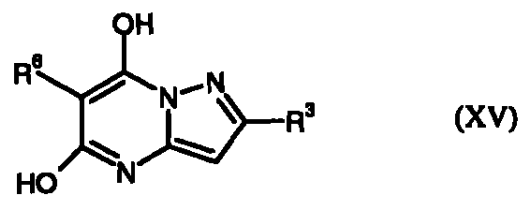
en la que

R^{12} significa alquilo,

respectivamente en presencia de un catalizador y en presencia de un diluyente,

15 o

h) se hacen reaccionar hidroxi-pirazolopirimidinas de la fórmula

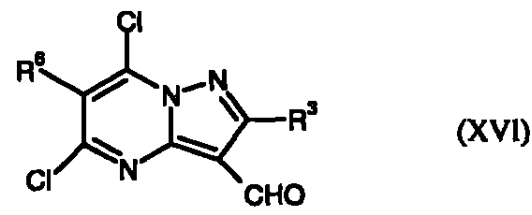


en la que

R^3 y R^6 tienen los significados anteriormente indicados,

con oxiclورو de fósforo en presencia de dimetilformamida y, en caso dado, se

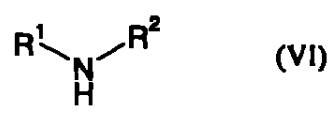
5 deja proseguir la reacción con adición de pentaclورو de fósforo, y las halógeno-pirazolopirimidinas, formadas en este caso, de la fórmula



en la que

R^3 y R^6 tienen los significados anteriormente indicados,

10 se hacen reaccionar con aminas de la fórmula



en la que

R^1 y R^2 tienen los significados anteriormente indicados,

en caso dado en presencia de un catalizador, en caso dado en presencia de un agente

15 aceptor de ácido y, en caso dado, en presencia de un diluyente.

Los compuestos de Grignard, necesarios como componentes de la reacción en la realización del procedimiento (f, variante β) están definidos, en general, por medio de la fórmula (XI). En esta fórmula R^{11} significa preferentemente alquilo con 1 a 4 átomos de

carbono, de forma especialmente preferente significa metilo o etilo. Preferentemente X^2 significa, también, cloro, bromo o yodo.

En la realización del procedimiento (f, variante α) entran en consideración como diluyentes todos los disolventes orgánicos, inertes usuales. Preferentemente pueden
5 emplearse los hidrocarburos alifáticos o aromáticos, en caso dado, halogenados, tales como el tolueno, el diclorometano, el cloroformo o el tetracloruro de carbono.

En la realización del procedimiento (f, variante α) las temperaturas de la reacción pueden variar dentro de determinados límites. En general se trabaja a temperaturas comprendidas entre -80°C y $+20^{\circ}\text{C}$, preferentemente entre -60°C y $+10^{\circ}\text{C}$.

10 En la realización del procedimiento (f, variante α) se emplean, sobre 1 mol del ciano-compuesto de la fórmula (II), en general una cantidad equivalente o incluso un exceso, preferentemente desde 1,1 hasta 1,2 moles de hidruro de di-isobutilaluminio y a continuación se añade un exceso de solución acuosa de cloruro de amonio. La elaboración se lleva a cabo según métodos usuales. En general se procede de tal manera que la mezcla
15 de la reacción se acidifica, la fase orgánica se separa, la fase acuosa se extrae con un disolvente orgánico poco miscible con agua, las fases orgánicas reunidas se lavan, se secan y se concentran por evaporación bajo presión reducida.

Como catalizadores entran en consideración, en la realización del procedimiento (f, variante β) todos los aceleradores de la reacción usuales, para las reacciones de Grignard.

20 De manera ejemplificativa puede citarse el yoduro de potasio y el yodo.

Como diluyentes entran en consideración en la realización del procedimiento (f, variante β) todos los disolventes orgánicos inertes, usuales para este tipo de reacciones. Preferentemente pueden emplearse los éteres tales como el dietiléter, el dioxano o el tetrahidrofurano, además los hidrocarburos aromáticos tales como el tolueno y también
25 mezclas formadas por éteres y por hidrocarburos aromáticos, tal como tolueno/tetrahidrofurano.

- 29 -

Las temperaturas de la reacción en la realización del procedimiento (f, variante β) pueden variar dentro de determinados límites. En general se trabaja a temperaturas comprendidas entre -20°C y $+100^{\circ}\text{C}$, preferentemente entre 0°C y 80°C .

En la realización del procedimiento (f, variante β) se emplean, sobre 1 mol de
5 ciano-compuesto de la fórmula (II), en general desde 2 hasta 3 moles del compuesto de Grignard de la fórmula (XI). A continuación se lleva a cabo la elaboración acuosa según métodos usuales.

Las pirazolo-pirimidinas, necesarias como productos de partida en la realización del procedimiento (g), están definidas, en general, por medio de la fórmula (XII). En esta
10 fórmula R^1 , R^2 , R^3 , R^5 y R^6 tienen preferentemente aquellos significados que ya han sido citados como preferentes para estos restos en relación con la descripción de los productos según la invención de la fórmula (I).

Las pirazolopirimidinas de la fórmula (XII) son conocidas o pueden prepararse según métodos conocidos.

15 Los halogenuros de acilo y los anhídridos de ácido, necesarios como componentes de la reacción en el caso de la realización del procedimiento (d) están definidos, en general, por medio de las fórmulas (XIII) y (XIV). En estas fórmulas, R^{12} significa, preferentemente, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, de forma especialmente preferente significa metilo, etilo o propilo. En la fórmula (XIII), Hal significa, preferentemente, cloro
20 o bromo.

Tanto los halogenuros de acilo de la fórmula (XIII) como también los anhídridos de ácido de la fórmula (XIV) son conocidos o pueden prepararse según procedimientos conocidos.

Como catalizadores entran en consideración, en la realización del procedimiento (g)
25 todos los aceleradores de la reacción empleables usualmente para las reacciones de Friedel-

Crafts. Preferentemente pueden emplearse ácidos de Lewis, tales como el tricloruro de aluminio, el tribromuro de aluminio y el cloruro férrico(III).

Como diluyentes entran en consideración, en el caso de la realización del procedimiento (g) todos los disolventes orgánicos inertes, usuales para dichas reacciones de Friedel-Crafts. Preferentemente pueden emplearse los éteres, tales como el dietiléter, el metil-terc.-butiléter, el dioxano y el tetrahidrofurano, así como el sulfuro de carbono.

Las temperaturas de la reacción en la realización del procedimiento (g) pueden variar dentro de determinados límites. En general se trabaja a temperaturas comprendidas entre -10°C y +100°C, preferentemente entre 0°C y 80°C.

10 En la realización del procedimiento (g) se emplean, sobre 1 mol de pirazolo-pirimidina de la fórmula (XII), en general desde 1 hasta 5 moles, preferentemente desde 1 hasta 2 moles de halogenuro de acilo de la fórmula (XIII) y desde 1,1 hasta 5 moles, preferentemente desde 1,1 hasta 3 moles de catalizador, por ejemplo desde 1 hasta 5 moles, preferentemente desde 1 hasta 2 moles de anhídrido de ácido de la fórmula (XIV) y desde 15 2,1 hasta 6 moles, preferentemente desde 2,1 hasta 4 moles de catalizador. En general se procede de tal manera que los componentes de la reacción se combinan en primer lugar a temperatura baja y, tras la atenuación de la viva reacción inicial, se calienta lentamente hasta la temperatura del reflujo. La elaboración se lleva a cabo según métodos usuales.

Las hidroxi-pirazolopirimidinas, necesarias como productos de partida en la 20 realización del procedimiento (h), están definidas, en general, por medio de la fórmula (XV). En esta fórmula R^3 y R^6 tienen preferentemente aquellos significados que ya han sido citados como preferentes para estos restos en relación con la descripción de los productos según la invención de la fórmula (I).

Las hidroxi-pirazolopirimidinas de la fórmula (XV) pueden prepararse según el 25 procedimiento (e), si se emplean aminopirazoles de la fórmula (X), que porten un átomo de hidrógeno en lugar del grupo CN-.

La primera etapa del procedimiento (h) se lleva a cabo bajo condiciones de formilación de Vilsmeier con ayuda de oxícloruro de fósforo en presencia de dimetilformamida. En este caso puede añadirse también pentacloruro de fósforo como agente para la cloración.

- 5 En la realización de la primera etapa del procedimiento (h) las temperaturas de la reacción pueden variar dentro de amplios límites. En general se trabaja a temperaturas comprendidas entre -10°C y $+150^{\circ}\text{C}$, preferentemente entre 0°C y 120°C .

En la realización de la primera etapa del procedimiento (h) se emplean, sobre 1 mol de hidroxipirazolopirimidina de la fórmula (XV), en general, desde 2 hasta 5 moles de
10 dimetilformamida, desde 5 hasta 15 moles de oxícloruro de fósforo y, en caso dado, desde 0 hasta 2 moles de pentacloruro de fósforo. La elaboración se lleva a cabo según métodos usuales.

En la realización de la segunda etapa del procedimiento (h) entran en consideración las aminas de la fórmula (VI) así como aquellos catalizadores, agentes aceptores de ácido
15 diluyentes que ya han sido citados en relación con la descripción de la primera etapa del procedimiento (c). Del mismo modo las temperaturas de la reacción y las restantes condiciones de la reacción corresponden a aquellas que han sido empleadas en el caso de la primera etapa del procedimiento (c).

Los amino-compuestos, necesarios como componentes de la reacción en el caso de
20 la reacción del procedimiento según la invención (b), están definidos, en general, por medio de la fórmula (IV). En esta fórmula R^8 tiene preferentemente aquellos significados que ya han sido citados como preferentes para este resto en relación con la descripción de los productos según la invención de la fórmula (I). Los amino-compuestos de la fórmula (IV) pueden emplearse también en forma de sus sales de adición con ácidos. Preferentemente
25 entran en consideración en este caso las sales que se forman mediante adición de cloruro de hidrógeno o de ácido sulfúrico.

- 32 -

Tanto los amino-compuestos de la fórmula (IV) como también las sales de adición con ácidos son conocidos o pueden prepararse según métodos conocidos.

Como agentes diluyentes en la realización del procedimiento (b) según la invención entran en consideración todos los disolventes orgánicos inertes, usuales. Preferentemente pueden emplearse los alcoholes, tales como el metanol, el etanol, el n-propanol o el isopropanol, además los hidrocarburos, tales como el benceno o el tolueno.

Como catalizadores entran en consideración, en el caso de la realización del procedimiento según la invención (b) todos los aceleradores de la reacción usuales para este tipo de reacciones. Preferentemente pueden emplearse catalizadores ácidos, tales como el ácido sulfúrico o el ácido p-toluenosulfónico, o catalizadores básicos, tal como por ejemplo el intercambiador de iones débilmente básico, que se encuentra en el comercio bajo la denominación Amberlyst A-21®.

En la realización del procedimiento según la invención (b) las temperaturas de la reacción pueden variar dentro de amplios límites. En general se trabaja a temperaturas comprendidas entre 0°C y 150°C, preferentemente entre 10°C y 130°C.

En la realización del procedimiento según la invención (b) se emplean, sobre 1 mol de carbonil-compuesto de la fórmula (III), en general una cantidad equivalente o un exceso, preferentemente entre 1,0 y 1,5 moles de amino-compuesto de la fórmula (IV) o de una sal de adición con ácido del mismo. La elaboración se lleva a cabo, también en este caso, según métodos usuales.

Los productos según la invención presentan una potente actividad microbicida y pueden emplearse para combatir microorganismos indeseados, tales como hongos y bacterias, en la protección de las plantas y en la protección de los materiales.

Los fungicidas se emplean en la protección de las plantas para la lucha contra Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes y Deuteromycetes.

Los bactericidas pueden emplearse en la protección de las plantas para la lucha contra *Pseudomonadaceae*, *Rhizobiaceae*, *Enterobacteriaceae*, *Corynebacteriaceae* y *Streptomycetaceae*.

- De manera ejemplificativa, pero sin carácter limitativo, pueden citarse algunos
- 5 patógenos de las enfermedades fúngicas y bacterianas, que quedan abarcadas por las definiciones generales, anteriormente indicadas:
- tipos de *Xanthomonas*, tales como, por ejemplo, *Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*;
- tipos de *Pseudomonas*, tales como, por ejemplo, *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*;
- tipos de *Erwinia*, tales como, por ejemplo, *Erwinia amylovora*;
- 10 tipos de *Pythium*, tales como, por ejemplo, *Pythium ultimum*;
- tipos de *Phytophthora*, tales como, por ejemplo, *Phytophthora infestans*;
- tipos de *Pseudoperonospora*, tales como, por ejemplo, *Pseudoperonospora humuli* o *Pseudoperonospora cubensis*;
- tipos de *Plasmopara*, tales como, por ejemplo, *Plasmopara viticola*;
- 15 tipos de *Bremia*, tales como, por ejemplo, *Bremia lactucae*;
- tipos de *Peronospora*, tales como, por ejemplo, *Peronospora pisi* o *P. brassicae*;
- tipos de *Erysiphe*, tales como, por ejemplo, *Erysiphe graminis*;
- tipos de *Sphaerotheca*, tales como, por ejemplo, *Sphaerotheca fuliginea*;
- tipos de *Podosphaera*, tales como, por ejemplo, *Podosphaera leucotricha*;
- 20 tipos de *Venturia*, tales como, por ejemplo, *Venturia inaequalis*;
- tipos de *Pyrenophora*, tales como, por ejemplo, *Pyrenophora teres* o *P. graminea* (forma de conidios: *Drechslera*, sinónimo: *Helminthosporium*);
- tipos de *Cochliobolus*, tales como, por ejemplo, *Cochliobolus sativus* (forma de conidios: *Drechslera*, sinónimo: *Helminthosporium*);
- 25 tipos de *Uromyces*, tales como, por ejemplo, *Uromyces appendiculatus*;
- tipos de *Puccinia*, tales como, por ejemplo, *Puccinia recondita*;

- tipos de Sclerotinia, tales como, por ejemplo, *Sclerotinia sclerotiorum*;
- tipos de Tilletia, tales como, por ejemplo, *Tilletia caries*;
- tipos de Ustilago, tales como, por ejemplo, *Ustilago nuda* o *Ustilago avenae*;
- tipos de Pellicularia, tales como, por ejemplo, *Pellicularia sasakii*;
- 5 tipos de Pyricularia, tales como, por ejemplo, *Pyricularia oryzae*;
- tipos de Fusarium, tales como, por ejemplo, *Fusarium culmorum*;
- tipos de Botrytis, tales como, por ejemplo, *Botrytis cinerea*;
- tipos de Septoria, tales como, por ejemplo, *Septoria nodorum*;
- tipos de Leptosphaeria, tales como, por ejemplo, *Leptosphaeria nodorum*;
- 10 tipos de Cercospora, tales como, por ejemplo, *Cercospora canescens*;
- tipos de Alternaria, tales como, por ejemplo, *Alternaria brassicae*;
- tipos de Pseudocercospora, tales como, por ejemplo, *Pseudocercospora herpotrichoides*.

Los productos activos según la invención presentan también un potente efecto
 15 reforzador en las plantas. Éstos son adecuados, por lo tanto, para movilizar las fuerzas de resistencia propias de las plantas contra el ataque de los microorganismos indeseables.

Se entenderán en este contexto por productos reforzadores de las plantas (inductores de resistencia) aquellas sustancias que sean capaces de estimular el sistema inmunológico de las plantas de tal manera que, las plantas tratadas desarrollen una amplia resistencia
 20 contra los microorganismos cuando se produzca una inoculación ulterior con estos microorganismos indeseados.

Debe entenderse por microorganismos indeseados, en el caso presente, hongos fitopatógenos, bacterias y virus. Los productos según la invención pueden emplearse, por lo tanto, para generar resistencia en las plantas, dentro de un lapso de tiempo determinado a
 25 partir del tratamiento, contra el ataque debido a los patógenos citados. El lapso de tiempo, dentro del cual se provoca su resistencia, se extiende, en general, desde 1 hasta 10 días,

preferentemente desde 1 hasta 7 días desde el tratamiento de las plantas con los productos activos.

La buena compatibilidad con las plantas y los productos activos a las concentraciones necesarias para la lucha contra las enfermedades de las plantas permite un
5 tratamiento de las partes aéreas de las plantas, de plantones y semillas y del suelo.

En este caso pueden emplearse los productos activos, según la invención, con un éxito especialmente bueno para la lucha contra las enfermedades de los cereales, tales como, por ejemplo, contra tipos de Erysiphe, contra las enfermedades de las plantaciones de viñedos, de frutales y de hortalizas, tales como por ejemplo, contra tipos de Botrytis, de
10 Venturia, de Sphaerotheca y de Podosphaera.

Los productos activos según la invención son adecuados también para aumentar el rendimiento de las cosechas. Además tienen una baja toxicidad y presentan una buena compatibilidad para con las plantas.

Los productos activos, según la invención, pueden emplearse, en caso dado, en
15 determinadas concentraciones y cantidades de aplicación, también como herbicidas, para influenciar el crecimiento de las plantas, así como para la lucha contra las plagas animales. Éstos pueden emplearse en caso dado, también, a modo de productos intermedios y de productos de partida para la síntesis de otros productos activos.

Según la invención pueden tratarse todas las plantas y las partes de las plantas. Por
20 plantas se entenderán en este caso todas las plantas y poblaciones de plantas, tales como plantas silvestres deseadas y no deseadas (con inclusión de las plantas de cultivo de origen natural). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que se pueden obtener mediante los métodos convencionales de cultivo y de optimación o por medio de métodos biotecnológicos y de ingeniería genética, con inclusión de las plantas transgénicas y con
25 inclusión de las variedades de plantas que pueden ser protegidas o no por medio del derecho de protección de variedades vegetales. Por partes de las plantas deben entenderse

todas las partes y órganos aéreos y subterráneos de las plantas, tales como brotes, hojas, flores y raíces, pudiéndose indicar de manera ejemplificativa hojas, agujas, tallos, troncos, flores, cuerpos de frutos, frutos y semillas así como raíces, tubérculos y rizomas. A las partes de las plantas pertenecen también las cosechas así como material de reproducción vegetativo y generativo, por ejemplo plantones, tubérculos, rizomas, acodos y semillas.

El tratamiento, según la invención, de plantas y partes de las plantas con los productos activos se lleva a cabo de forma directa o por acción sobre el medio ambiente, el biotopo o el recinto de almacenamiento según los métodos de tratamientos usuales, por ejemplo mediante inmersión, pulverizado, evaporación, nebulizado, esparcido, aplicación a brocha y, en el caso del material de reproducción, especialmente en el caso de las semillas, además por recubrimiento con una o varias capas.

Los productos según la invención pueden emplearse en la protección de los materiales industriales contra el ataque y la destrucción debidos a los microorganismos indeseables.

Se entenderán por materiales industriales en el presente contexto los materiales no vivos, que hayan sido elaborados para el empleo en la técnica. A modo de ejemplo los materiales técnicos, que quedarían protegidos contra las modificaciones o destrucciones microbianas por medio de los productos activos según la invención, son pegamentos, colas, papel y cartón, textiles, cuero, madera, pinturas y artículos de material sintético, lubricantes en frío y otros materiales. En el ámbito de los materiales a ser protegidos pueden citarse también partes de instalaciones de producción, por ejemplo circuitos cerrados de agua de refrigeración, que puedan quedar perjudicados por la multiplicación de los microorganismos. En el ámbito de la presente invención pueden citarse a modo de materiales técnicos preferentemente pegamentos, colas, papeles y cartones, cuero, madera, pinturas, lubricantes en frío y líquidos caloportadores, de forma especialmente preferente la madera.

Como microorganismos, que pueden provocar la descomposición o la modificación de los materiales técnicos, pueden citarse a modo de ejemplos bacterias, hongos, levaduras, algas y organismos mucilaginosos. Preferentemente los productos activos según la invención actúan contra hongos, especialmente contra mohos, hongos coloreadores y destructores de la madera (Basidiomycetes) así como contra organismos mucilaginosos y algas.

A modo de ejemplo pueden citarse los microorganismos de los tipos siguientes:

- Alternaria, tal como *Alternaria tenuis*,
- Aspergillus, tal como *Aspergillus niger*,
- 10 Chaetomium, tal como *Chaetomium globosum*,
- Coniophora, tal como *Coniophora puetana*,
- Lentinus, tal como *Lentinus tigrinus*,
- Penicillium, tal como *Penicillium glaucum*,
- Polyporus, tal como *Polyporus versicolor*,
- 15 Aureobasidium, tal como *Aureobasidium pullulans*,
- Sclerophoma, tal como *Sclerophoma pityophila*,
- Trichoderma, tal como *Trichoderma viride*,
- Escherichia, tal como *Escherichia coli*,
- Pseudomonas, tal como *Pseudomonas aeruginosa*,
- 20 Staphylococcus, tal como *Staphylococcus aureus*.

Los productos activos pueden transformarse, en función de sus respectivas propiedades físicas y/o químicas, en las formulaciones usuales tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, espumas, pastas, granulados, aerosoles, microencapsulados en materiales polímeros y en masas de recubrimiento para semillas, así como formulaciones de nebulizado en frío y en caliente en volumen ultra-bajo (ULV).

Estas formulaciones se preparan de forma conocida, por ejemplo por mezcla de los

- 38 -

productos activos con agentes extendedores, es decir disolventes líquidos, gases licuados, que se encuentran a presión y/o materiales de soporte sólidos, en caso dado con empleo de agentes tensioactivos, es decir emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes generadores de espuma. Cuando se utilice el agua como agente extendedor, podrán emplearse, también,

5 disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos entran en consideración fundamentalmente: los hidrocarburos aromáticos, tales como el xileno, el tolueno, o las alquilnaftalinas, los hidrocarburos aromáticos clorados o los hidrocarburos alifáticos clorados, tales como los clorobencenos, el cloroetileno o el cloruro de metileno, los hidrocarburos alifáticos tales como el ciclohexano o las parafinas, por ejemplo las

10 fracciones de petróleo, los alcoholes, tales como el butanol o el glicol, así como los éteres y los ésteres, las cetonas tales como la acetona, la metiletilcetona, la metilisobutylcetona o la ciclohexanona, los disolventes fuertemente polares, tales como la dimetilformamida y el dimetilsulfóxido así como el agua. Por agentes extendedores o materiales de soporte gaseosos licuados se quieren indicar aquellos que son gaseosos a temperatura normal y bajo

15 presión normal, por ejemplo gases propulsores para aerosol, tales como los hidrocarburos halogenados así como el butano, el propano, el nitrógeno y el dióxido de carbono. Como materiales de soporte sólidos entran en consideración, por ejemplo, las harinas minerales naturales, tales como los caolines, las arcillas, el talco, las cretas, el cuarzo, la attapulgita, la montmorillonita, o la tierra de diatomeas y las harinas minerales sintéticas, tales como el

20 ácido silícico altamente dispersado, el óxido de aluminio y los silicatos. Como materiales de soporte sólido para granulados entran en consideración: por ejemplo los minerales quebrados y fraccionados tal como la calcita, la piedra pómez, el mármol, la sepiolita, la dolomita, así como los granulados sintéticos constituidos a partir de las harinas inorgánicas y orgánicas así como los granulados constituidos a partir de material orgánico tales como el

25 serrín, las cáscaras de nueces de coco, las panochas de maíz y los tallos de tabaco. Como agentes emulsionantes y/o generadores de espuma entran en consideración: por ejemplo los

emulsionantes no iónicos y aniónicos, tales como los ésteres de ácidos grasos polioxietilenados, los éteres de alcoholes grasos polioxietilenados, por ejemplo el alquilarilpoliglicoléter, los sulfonatos de alquilo, los sulfatos de alquilo, los sulfonatos de arilo, así como los hidrolizados de albúmina. Como dispersantes entran en consideración, 5 por ejemplo las lejías sulfíticas de lignina y la metilcelulosa.

En las formulaciones pueden emplearse adhesivos tales como la carboximetilcelulosa, los polímeros naturales y sintéticos pulverulentos, granulados o en forma de látex, tales como la goma arábiga, el alcohol polivinílico, el acetato de polivinilo así como los fosfolípidos naturales, tales como la cefalina y la lecitina y los fosfolípidos 10 sintéticos. Otros aditivos pueden ser aceites minerales y vegetales.

Pueden emplearse colorantes tales como los pigmentos inorgánicos, por ejemplo el óxido de hierro, el óxido de titanio, el azul de ferrocianuro y los colorantes orgánicos tales como los colorantes de alizarina, los azoicos y los de ftalocianina metálicos y materiales nutrientes en trazas, tales como las sales de hierro, de manganeso, de boro, de cobre, de 15 cobalto, de molibdeno y de cinc.

Las formulaciones contienen en general entre 0,1 y 95 por ciento en peso de producto activo, preferentemente entre 0,5 y 90 %.

Los productos activos según la invención pueden presentarse como tales o en sus formulaciones también en mezcla de fungicidas, bactericidas, acaricidas, nematocidas o 20 insecticidas conocidos, para ampliar, de este modo, por ejemplo el espectro de actividad o el desarrollo de la resistencia. En muchos casos se obtienen efectos sinérgicos, es decir que la actividad de la mezcla es mayor que la actividad de los componentes individuales.

Como componentes de mezcla entran en consideración, por ejemplo, los compuestos siguientes:

25 **Fungicidas:**

2-fenilfenol; sulfato de 8-hidroxiquinolina;

- Acibenzolar-S-metilo; Aldimorph; Amidoflumet; Ampropylfos; Ampropylfos-potasio;
 Andoprim; Anilazine; Azaconazole; Azoxystrobin;
 Benalaxyl; Benalaxyl-M, Benodanil; Benomyl; Benthiavalicarb-isopropilo;
 Benzamacril; Benzamacril-isobutilo; Bilanafos; Binapacryl; Biphenyl; Bitertanol;
 5 Blasticidin-S; Boscalid; Bromuconazole; Bupirimate; Buthiobate; butilamina;
 polisulfuro de calcio; Capsimycin; Captafol; Captan; Carbendazim; Carboxin;
 Carpropamid; Carvone; Chinomethionat; Chlobenthiazone; Chlorfenazole; Chloroneb;
 Chlorothalonil; Chlozolate; Clozylacon; Cyazofamid; Cyflufenamid; Cymoxanil;
 Cyproconazole; Cyprodinil; Cyprofuram;
 10 Dagger G; Debacarb; Dichlofluanid; Dichlone; Dichlorophen; Diclocymet;
 Diclomezine; Dicloran; Diethofencarb; Difenoconazole; Diflumentorim; Dimethirimol;
 Dimethomorph; Dimoxystrobin; Diniconazole; Diniconazole-M; Dinocap; difenilamina;
 Dipyrithione; Ditalimfos; Dithianon; Dodine; Drazoxolon;
 Edifenphos; Epoxiconazole; Ethaboxam; Ethirimol; Etridiazole;
 15 Famoxadone; Fenamidone; Fenapanil; Fenarimol; Fenbuconazole; Fenfuram;
 Fenhexamid; Fenitropan; Fenoxanil; Fenciclonil; Fenpropidin; Fenpropimorph; Ferbam;
 Fluazinam; Flubenzimine; Fludioxonil; Flumetover; Flumorph; Fluoromide;
 Fluoxastrobin; Fluquinconazole; Flurprimidol; Flusilazole; Flusulfamide; Flutolanil;
 Flutriafol; Folpet; Fosetyl-Al; Fosetyl-sodio; Fuberidazole; Furalaxyl; Furametpyr;
 20 Furcarbanil; Fumecyclox;
 Guazatine;
 hexaclorobenceno; Hexaconazole; Hymexazol;
 Imazalil; Imibenconazole; Iminoctadine triacetato; Iminoctadine tris(albesilato);
 Iodocarb; Ipconazole; Iprobenfos; Iprodione; Iprovalicarb; Irumamycin; Isoprothiolane;
 25 Isovaledione;
 Kasugamycin; Kresoxim-metilo;

- Mancozeb; Maneb; Meferimzone; Mepanipyrim; Mepronil; Metalaxyl; Metalaxyl-M; Metconazole; Methasulfocarb; Methfuroxam; Metiram; Metominostrobin; Metsulfovax; Mildiomycin; Myclobutanil; Myclozolin;
- Natamycin; Nicobifen; Nitrothal-isopropilo; Noviflumuron; Nuarimol;
- 5 Ofurace; Orysastrobin; Oxadixyl; ácido oxolínico; Oxpoconazole; Oxycarboxin; Oxyfenthiin;
- Paclobutrazol; Pefurazoate; Penconazole; Pencycuron; Phosdiphen; Phthalide; Picoxystrobin; Piperalin; Polyoxins; Polyoxorim; Probenazole; Prochloraz; Procymidone; Propamocarb; Propanosine-sodio; Propiconazole; Propineb; Proquinazid;
- 10 Prothioconazole; Pyraclostrobin; Pyrazophos; Pyrifenox; Pyrimethanil; Pyroquilon; Pyroxyfur; Pyrrolnitrine;
- Quinconazole; Quinoxifen; Quintozene;
- Simeconazole; Spiroxamine; azufre;
- Tebuconazole; Tecloftalam; Tecnazene; Tetcyclacis; Tetraconazole; Thiabendazole;
- 15 Thicyofen; Thifluzamide; Thiophanate-metilo; Thiram; Tioxymid; Tolclofos-metilo; Tolyfluanid; Triadimefon; Triadimenol; Triazbutil; Triazoxide; Tricyclamide; Tricyclazole; Tridemorph; Trifloxystrobin; Triflumizole; Triforine; Triticonazole; Uniconazole;
- Validamycin A; Vinclozolin;
- 20 Zineb; Ziram; Zoxamide;
- (2S)-N-[2-[4-[[3-(4-clorofenil)-2-propinil]oxi]-3-metoxifenil]etil]-3-metilo-2-[(metilsulfonil)amino]-butanoamida;
- 1-(1-naftalenil)-1H-pirrol-2,5-diona;
- 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)-piridina;
- 25 2-amino-4-metilo-N-fenil-5-tiazolcarboxamida;
- 2-cloro-N-(2,3-dihidro-1,1,3-trimetil-1H-inden-4-il)-3-piridincarboxamida;

3,4,5-tricloro-2,6-piridindicarbonitrilo;

Actinovate;

cis-1-(4-clorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-cicloheptanol;

1-(2,3-dihidro-2,2-dimetil-1H-inden-1-il)-1H-imidazol-5-carboxilato de metilo;

5 carbonato monopotásico;

N-(6-metoxi-3-piridinil)-ciclopropanocarboxamida;

tetratiocarbonato de sodio;

así como sales y preparaciones de cobre, tales como mezcla de Bordeaux; hidróxido de cobre; naftenato de cobre; oxiclورو de cobre; sulfato de cobre; Cufraneb; óxido de

10 cobre; Mancopper; oxina de cobre.

Bactericidas:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, dimetilditiocarbamato de níquel, Kasugamycin, Othilinson, ácido furanocarboxílico, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, sulfato de cobre y otras preparaciones de cobre.

15 **Insecticidas / acaricidas / nematocidas:**

1. Inhibidores de la acetilcolinesterasa (AChE)

1.1 Carbamatos (por ejemplo Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Allyxycarb, Aminocarb, Azamethiphos, Bendiocarb, Benfuracarb, Bufencarb, Butacarb, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Chloethocarb, Coumaphos, 20 Cyanofenphos, Cyanophos, Dimetilan, Ethiofencarb, Fenobucarb, Fenothiocarb, Formetanate, Furathiocarb, Isoprocarb, Metam-sodio, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Oxamyl, Pirimicarb, Promecarb, Propoxur, Thiodicarb, Thiofanox, Triazamate, Trimethacarb, XMC, Xylylcarb)

1.2 Organofosfatos (por ejemplo Acephate, Azamethiphos, Azinphos (-metilo, -etilo),

25 Bromophos-etilo, Bromfenvinfos (-metilo), Butathiofos, Cadusafos, Carbophenothion, Chlorethoxyfos, Chlorfenvinfos, Chlormephos, Chlorpyrifos (-metilo/-etilo),

Coumaphos, Cyanofenphos, Cyanophos, Chlorfenvinphos, Demeton-S-metilo, Demeton-S-metilsulfona, Dialifos, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos/DDVP, Dicrotophos, Dimethoate, Dimethylvinphos, Dioxabenzofos, Disulfoton, EPN, Ethion, Ethoprophos, Etrimfos, Famphur, Fenamiphos, Fenitrothion, Fensulfothion, Fenthion, 5 Flupyrzofos, Fonofos, Formothion, Fosmethilan, Fosthiazate, Heptenophos, Iodofenphos, Iprobenfos, Isazofos, Isofenphos, Isopropyl O-salicilato, Isoxathion, Malathion, Mecarbam, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Mevinphos, Monocrotophos, Naled, Omethoate, Oxydemeton-metilo, Parathion (-metilo/-etilo), Phenthoate, Phorate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phosphocarb, Phoxim, 10 Pirimiphos (-metilo/-etilo), Profenofos, Propaphos, Propetamphos, Prothiofos, Prothoate, Pyraclofos, Pyridaphenthion, Pyridathion, Quinalphos, Sebufos, Sulfotep, Sulprofos, Tebupirimfos, Temephos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiometon, Triazophos, Triclorfon, Vamidothion)

2. *Moduladores del canal de sodio / bloqueadores del canal de sodio en función de la*
15 *tensión*

2.1 Piretroides (por ejemplo Acrinathrin, Allethrin (d-cis-trans, d-trans), Beta-Cyfluthrin, Bifenthrin, Bioallethrin, Bioallethrin-S-ciclopentilo-isómero, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bioresmethrin, Chlovaporthrin, Cis-Cypermethrin, Cis-Resmethrin, Cis-Permethrin, Clocythrin, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, 20 Cypermethrin (alfa-, beta-, theta-, zeta-), Cyphenothrin, DDT, Deltamethrin, Empenthrin (isómero 1R), Esfenvalerate, Etofenprox, Fenfluthrin, Fenpropathrin, Fenpyrithrin, Fenvalerate, Flubrocycrin, Flucythrinate, Flufenprox, Flumethrin, Fluvalinate, Fubfenprox, Gamma-Cyhalothrin, Imiprothrin, Kadethrin, Lambda-Cyhalothrin, Metofluthrin, Permethrin (cis-, trans-), Phenothrin (isómero 1R-trans), Prallethrin, 25 Profluthrin, Protrifenbute, Pyresmethrin, Resmethrin, RU 15525, Silafluofen, Tau-Fluvalinate, Tefluthrin, Terallethrin, Tetramethrin (isómero 1R), Tralomethrin,

- Transfluthrin, ZXI 8901, Pyrethrins (pyrethrum))
- 2.2 Oxadiazinas (por ejemplo Indoxacarb)
3. *Agonistas / antagonistas del receptor de acetilcolina*
- 3.1 Cloronicotinilos / neonicotinoides (por ejemplo Acetamiprid, Clothianidin,
- 5 Dinotefuran, Imidacloprid, Nitenpyram, Nithiazine, Thiacloprid, Thiamethoxam)
- 3.2 Nicotine, Bensultap, Cartap
4. *Moduladores del receptor de acetilcolina*
- 4.1 Espinosinas (por ejemplo Spinosad)
5. *Antagonistas del canal de cloruro controlado por GABA*
- 10 5.1 Ciclodienos organoclorados (por ejemplo Camphechlor, Chlordane, Endosulfan, Gamma-HCH, HCH, Heptachlor, Lindane, Methoxychlor)
- 5.2 Fiproles (por ejemplo Acetoprole, Ethiprole, Fipronil, Vaniliprole)
6. *Activadores del canal de cloruro*
- 6.1 Mectinas (por ejemplo Abamectin, Avermectin, Enamectin, Enamectin-benzoato,
- 15 Ivermectin, Milbemectin, Milbemycin)
7. *Miméticos de la hormona juvenil*
- (por ejemplo Diofenolan, Epofenonane, Fenoxycarb, Hydroprene, Kinoprene, Methoprene, Pyriproxifen, Triprene)
8. *Agonistas / disruptores de ecdisona*
- 20 8.1 Diacilhidrazinas (por ejemplo Chromafenozide, Halofenozide, Methoxyfenozide, Tebufenozide)
9. *Inhibidores de la biosíntesis de la quitina*
- 9.1 Benzoilureas (por ejemplo Bistrifluron, Chlofluazuron, Diflubenzuron, Fluazuron, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Lufenuron, Novaluron, Noviflumuron,
- 25 Penfluron, Teflubenzuron, Triflumuron)
- 9.2 Buprofezin

9.3 Cyromazine

10. Inhibidores de la fosforilación oxidante, disruptores de ATP

10.1 Diafenthiuron

10.2 Organotinas (por ejemplo Azocyclotin, Cyhexatin, Fenbutatin-óxido)

5 *11. Desacopladores de la fosforilación oxidante por interrupción del gradiente protónico de H*

11.1 Pirroles (por ejemplo Chlorfenapyr)

11.2 Dinitrofenoles (por ejemplo Binapacryl, Dinobuton, Dinocap, DNOC)

12. Inhibidores del transporte de electrones lado I

10 *12.1 METI's (por ejemplo Fenazaquin, Fenpyroximate, Pyrimidifen, Pyridaben, Tebufenpyrad, Tolfenpyrad)*

12.2 Hidrametilnonas

12.3 Dicofol

13. Inhibidores del transporte de electrones lado II

15 *13.1 Rotenonas*

14. Inhibidores del transporte de electrones lado III

14.1 Acequinocyl, Fluacrypyrim

15. Disruptores microbianos de la membrana intestinal de los insectos

Bacillus thuringiensis-cepa

20 *16. Inhibidores de la síntesis de las grasas*

16.1 Ácidos tetrónicos (por ejemplo Spirodiclofen, Spiromesifen)

16.2 Ácidos tetrámicos [por ejemplo carbonato de 3-(2,5-dimetilfenil)-8-metoxi-2-oxo-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-4-il etilo (alias: Carbonic acid, 3-(2,5-dimethylphenyl)-8-methoxy-2-oxo-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl ethyl ester, CAS-Reg.-No.: 382608-10-8)

25 *and Carbonic acid, cis-3-(2,5-dimetilfenil)-8-metoxi-2-oxo-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-4-il-etil-éster (CAS-Reg.-No.: 203313-25-1)]*

- 17. Carboxamidas**
(por ejemplo Flonicamid)
- 18. Agonistas octopaminérgicos**
(por ejemplo Amitraz)
- 5 19. Inhibidores de la ATPasa estimulada por magnesio**
(por ejemplo Propargite)
- 20. Ftalamidas**
(por ejemplo N²-[1,1-dimetil-2-(metilsulfonil)etil]-3-yodo-N¹-[2-metil-4-[1,2,2,2-tetraflúor-1-(trifluórmetil)etil]fenil]-1,2-bencenodicarboxamida (CAS-Reg.-No.: 272451-65-7), Flubendiamide)
- 21. Análogos de nereistoxina**
(por ejemplo Thiocyclam hidrógeno oxalato, Thiosultap-sodio)
- 22. Productos biológicos, hormonas o feromonas**
(por ejemplo Azadirachtin, Bacillus spec., Beauveria spec., Codlemone, Metarrhizium spec., Paecilomyces spec., Thuringiensin, Verticillium spec.)
- 15 23. Productos activos con mecanismos de actuación desconocido o no específico**
- 23.1 Agentes de gasificación** (por ejemplo fosfuros de aluminio, bromuros de metilo, fluoruros de sulfurilo)
- 23.2 Inhibidores de la ingesta selectivos** (por ejemplo Cryolite, Flonicamid, Pymetrozine)
- 20 23.3 Inhibidores del crecimiento de los ácaros** (por ejemplo Clofentezine, Etoxazole, Hexythiazox)
- 23.4 Amidoflumet, Benclothiaz, Benzoximate, Bifenazate, Bromopropylate, Buprofezin, Chinomethionat, Chlordimeform, Chlorobenzilate, Chloropicrin, Clothiazoben, Cycloprene, Cyflumetofen, Dicyclanil, Fenoxacrim, Fentrifanil, Flubenzimine, Flufenerim, Flutenzin, Gossypure, Hydramethylnone, Japonilure, Metoxadiazone,**
- 25**

Petroleum, Piperonyl butóxido, oleato de potasio, Pyrafluprole, Pyridalyl, Pyriprole, Sulfluramid, Tetradifon, Tetrasul, Triarathene, Verbutin, además, el compuesto carbamato de 3-metil-fenil-propilo (Tsumacide Z), el compuesto 3-(5-cloro-3-piridinil)-8-(2,2,2-trifluoretil)-8-azabicyclo[3.2.1]octan-3-carbonitrilo (CAS-Reg.-
5 Nr. 185982-80-3) y el correspondiente isómero 3-endo (CAS-Reg.-Nr. 185984-60-5) (véanse las publicaciones WO 96/37494, WO 98/25923), así como preparados, que contengan extractos vegetales de acción insecticida, nemátodos, hongos o virus.

También es posible una mezcla con otros productos activos conocidos, tales como herbicidas o con abonos y reguladores del crecimiento, así como protectores y productos
10 semiquímicos.

Además, los compuestos según la invención de la fórmula (I) presentan también efectos antimicóticos muy buenos. Tienen un espectro de actividad antimicótica muy amplio, especialmente contra dermatofitos y blastomicetos, mohos y contra hongos difásicos (por ejemplo contra especies de *Candida*, tal como *Candida albicans*, *Candida*
15 *glabrata*) así como *Epidermophyton floccosum*, especies de *Aspergillus*, tales como *Aspergillus niger* y *Aspergillus fumigatus*, especies de *Trichophyton*, tal como *Trichophyton mentagrophytes*, especies de microesporas, tal como *Microsporon canis* y *audouinii*. La enumeración de estos hongos no representa en modo alguno una limitación del espectro micótico a ser considerado sino que tiene únicamente un carácter
20 orientativo.

Los productos activos se pueden emplear en forma de sus formulaciones o de las formas de aplicación preparadas a partir de las mismas tales como soluciones, suspensiones, polvos pulverizables, pastas, polvos solubles, agentes de empolvado y
25 granulados listos para su utilización. La aplicación se efectúa de manera usual, por ejemplo mediante regado, pulverizado, empolvado, esparcido, espolvoreado, espumado, aplicación a brocha etc. Además, es posible aplicar los productos activos según el procedimiento de

volumen ultrabajo o inyectar en el suelo la preparación del producto activo o el propio producto activo. Igualmente pueden tratarse las semillas de las plantas.

Cuando se emplean los productos activos según la invención como fungicidas las cantidades de aplicación pueden variar dentro de amplios límites según el tipo de la
5 aplicación. Cuando se tratan las partes de las plantas, las cantidades de aplicación de producto activo se encuentran, en general, entre 0,1 y 10.000 g/ha, preferentemente entre 10 y 1.000 g/ha. En el caso del tratamiento de las semillas las cantidades de aplicación del producto activo se encuentran, en general, entre 0,001 y 50 g por kilogramo de
10 semillas, preferentemente entre 0,01 y 10 g por kilogramo de semillas. En el caso del tratamiento del terreno, las cantidades de aplicación de producto activo se encuentran, en general, entre 0,1 y 10.000 g/ha, preferentemente entre 1 y 5.000 g /ha.

Tal como ya se ha indicado anteriormente, pueden tratarse según la invención todas las plantas y sus partes. En una forma de realización preferente se tratan plantas y variedades de plantas así como sus partes de origen silvestre o que se obtienen por métodos
15 convencionales de cultivo biológico, tales como cruzamiento o fusión de protoplastos. En otra forma preferente de realización se tratan plantas y variedades de plantas transgénicas, que hayan sido obtenidas según métodos de ingeniería genética en caso dado en combinación con métodos convencionales (organismos genéticamente modificados) y sus partes. La expresión "partes" o bien "partes de plantas" o "componentes de plantas" ha sido
20 anteriormente explicada.

De forma especialmente preferente se tratan plantas, según la invención, de las variedades de plantas usuales en el mercado o que se encuentran en utilización. Por variedades de plantas se entienden plantas con nuevas propiedades ("características"), que se han cultivado tanto por medio de cultivo convencional, como por mutagénesis o por
25 técnicas recombinantes de DNA. Éstas pueden ser variedades, biotipos o genotipos.

Según los tipos de plantas o bien las variedades de las plantas, de su localización y

de las condiciones de crecimiento (terreno, clima, período de vegetación, alimentación) pueden presentarse también por medio del tratamiento según la invención efectos sobreaditivos ("sinérgicos"). De este modo son posibles, por ejemplo, menores cantidades de aplicación y/o ampliaciones del espectro de actividad y/o un reforzamiento del efecto de los productos empleables según la invención, mejor crecimiento de las plantas, mayor tolerancia frente a temperaturas elevadas o bajas, mayor tolerancia contra la sequía o contra el contenido en sal del agua o bien del terreno, mayor rendimiento floral, recolección más fácil, aceleración de la maduración, mayores rendimientos de las cosechas, mayor calidad y/o mayor valor nutritivo de los productos recolectados, mayor capacidad de almacenamiento y/o de transformación de los productos recolectados, que van mas allá del efecto esperable propiamente dicho.

A las plantas o bien variedades de plantas transgénicas (obtenidas mediante ingeniería genética) a ser tratadas preferentemente según la invención, pertenecen todas las plantas, que han adquirido material genético mediante modificación por ingeniería genética, que proporcionan a estas plantas propiedades valiosas especialmente ventajosas ("características"). Ejemplos de tales propiedades son, un mejor crecimiento de las plantas, mayor tolerancia frente a temperaturas altas o bajas, mayor tolerancia frente a la sequía o contra el contenido en sal del agua o bien del terreno, mayor rendimiento floral, recolección más fácil, aceleración de la maduración, mayores rendimientos de las cosechas, mayor calidad y/o mayor valor nutritivo de los productos recolectados, mayor capacidad de almacenamiento y/o de transformación de los productos recolectados. Otros ejemplos, especialmente señalables para tales propiedades son la mayor resistencia de las plantas frente a las plagas animales y microbianas, tal como frente a insectos, ácaros, hongos fitopatógenos, bacterias y/o virus así como una mayor tolerancia de las plantas frente a determinados productos activos herbicidas. Como ejemplos de plantas transgénicas se citarán las plantas de cultivo importantes,

tales como cereales (trigo, arroz), maíz, soja, papa, algodón, tabaco, colza así como plantaciones de frutales (con los frutos manzana, pera, cítricos y uva), debiéndose señalar especialmente maíz, soja, papa, algodón, tabaco y colza. Como propiedades ("características") se señalará especialmente la mayor resistencia de las plantas frente a los insectos, arácnidos, nematodos y caracoles por medio de las toxinas generadas en las plantas, especialmente aquellas que se generan en las plantas por el material genético procedente de *Bacillus Thuringiensis* (por ejemplo por medio de los genes CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c, Cry2Ab, Cry3Bb y CryIF así como por sus combinaciones), (denominadas a continuación "plantas Bt"). Como propiedades ("características") deben señalarse además, especialmente, la mayor resistencia de las plantas frente a los hongos, las bacterias y los virus mediante resistencia adquirida sistémica (SAR), sistemina, fitoalexina, elicitores así como genes de resistencia y proteínas y toxinas expresadas correspondientes. Como propiedades ("características") deben señalarse además, especialmente, la mayor tolerancia de las plantas frente a determinados productos activos herbicidas, por ejemplo imidazolinonas, sulfonilureas, Glyphosate o Phosphinotricin (por ejemplo gen "PAT"). Los genes que proporcionan las respectivas propiedades ("características") deseadas pueden estar presentes también en combinaciones entre sí en las plantas transgénicas. Como ejemplos de "plantas Bt" pueden citarse variedades de maíz, variedades de algodón, variedades de soja y variedades de papa, que se comercializan bajo las marcas registradas YIELD GARD® (por ejemplo maíz, algodón, soja), KnockOut® (por ejemplo maíz), StarLink (por ejemplo maíz), Bollgard® (algodón), Nucotn® (algodón) y NewLeaf® (papa). Como ejemplos de plantas tolerantes de los herbicidas pueden citarse variedades de maíz, variedades de algodón y variedades de soja, que se comercializan bajo las marcas registradas Roundup Ready® (tolerancia contra Glyphosate, por ejemplo maíz, algodón, soja), Liberty Link® (tolerancia contra Phosphinothricin, por ejemplo colza), IMI

(tolerancia contra imidazolinonas) y STS® (tolerancia contra sulfonilureas por ejemplo maíz). Como plantas resistentes a los herbicidas (cultivadas convencionalmente con relación a la tolerancia a los herbicidas) pueden citarse también las variedades comercializadas para la denominación Clearfield® (por ejemplo maíz). Evidentemente
5 estas manifestaciones son válidas también para las variedades de plantas desarrolladas en el futuro o bien que se comercialicen o se desarrollen en el futuro con estas propiedades genéticas ("características").

Las plantas indicadas pueden tratarse de forma especialmente ventajosa según la invención con los compuestos de la fórmula general (I) o bien de las mezclas de los
10 productos activos según la invención. Los sectores preferentes, anteriormente citados, en el caso de los productos activos o bien de las mezclas, son válidos también para el tratamiento de estas plantas. Debe señalarse de manera especial el tratamiento de las plantas con los compuestos o bien con las mezclas indicadas especialmente en el presente texto.

15 Además, los compuestos de la fórmula (I), según la invención, son adecuados para reprimir el crecimiento de células tumorales en seres humanos y en mamíferos. Esto se basa en una interacción de los compuestos según la invención con tubulina y microtúbulos y mediante el favorecimiento de la polimerización de microtúbulos.

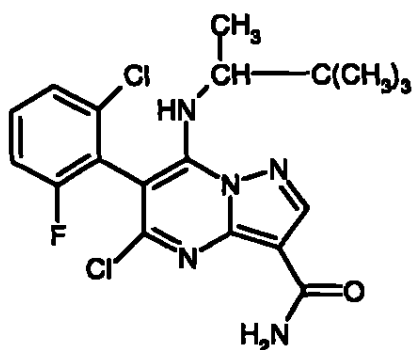
Con esta finalidad puede administrarse una cantidad activa de uno o varios
20 compuestos de la fórmula (I) o de sus sales farmacéuticamente aceptables.

La obtención y el empleo de los productos activos, según la invención, se desprenden de los ejemplos siguientes.

Ejemplos de obtención

Ejemplo 1

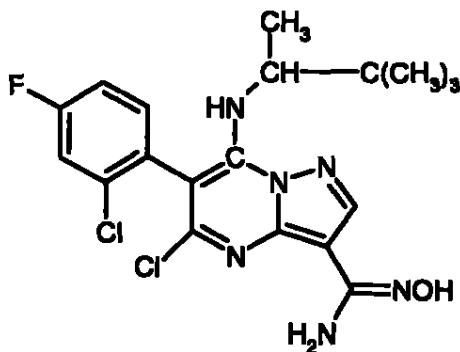
- 52 -

**Procedimiento (a, variante α)**

Se agitan, a 0°C, 5 ml de ácido sulfúrico diluido y 0,4 g (0,985 mmoles) de la 3-ciano-5-cloro-6-(2-cloro-6-flúor-fenil)-7-(3,3-dimetil-but-2-il-amino)-pirazolo-[1,5-a]

- 5 pirimidina y, a continuación, se continúa agitando durante otras 5 horas a temperatura ambiente. A continuación se vierte sobre hielo la mezcla de la reacción. El precipitado formado se separa mediante filtración por succión, se lava con agua y se seca. De este modo se obtienen 0,32 g (61,28 % de la teoría) de la 3-amido-5-cloro-6-(2-cloro-6-flúor-fenil)-7-(3,3-dimetil-but-2-il-amino)-pirazolo-[1,5-a]pirimidina.

10 HPLC: logP = 3,62

Ejemplo 2**Procedimiento (a, variante β)**

- Se combina una mezcla, formada por 0,400 g (0,985 mmoles) de la 3-ciano-5-cloro-6-(2-cloro-4-flúorfenil)-7-(3,3-dimetil-but-2-il-amino)-pirazolo[1,5-a]pirimidina y
- 15

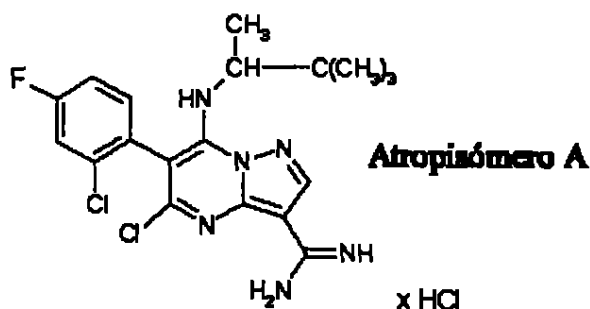
- 53 -

20 ml de etanol, a temperatura ambiente, con 0,082 g (1,181 mmoles) de cloruro de hidroxilamonio y 0,800 g de Amberlyst A-21 y se sacude durante 16 horas a temperatura ambiente. A continuación se combina la mezcla de la reacción de nuevo con 40 mg de cloruro de hidroxilamonio y 200 mg de Amberlyst A-21 y se sacude durante 48 horas a

5 temperatura ambiente. Se elabora mediante filtración por succión del producto sólido obtenido, las leñas madre se concentran por evaporación bajo presión reducida y el residuo remanente se cromatografía con éter de petróleo: metil-terc.-butil-éter = 4:1 sobre gel de sílice. De este modo se obtienen 0,16 g (36,47 % de la teoría) de la 3-hidroxiiminoamido-5-cloro-6-(2-cloro-4-flúor-fenil)-7-(3,3-dimetil-but-2-il-amino)-

10 pirazolo[1,5-a]pirimidina.

HPLC: logP = 2,55

Ejemplo 3**Procedimiento (a, variante γ)**

15 Se combina una mezcla, formada por 1,000 g (2,461 mmoles) de la 3-ciano-5-cloro-6-(2-cloro-4-flúor-fenil)-7-(3,3-dimetil-but-2-il-amino)-pirazolo[1,5-a]pirimidina y 5 ml de metanol, a temperatura ambiente, con 0,053 g (0,246 mmoles) de metilato de sodio en metanol y se agita durante 48 horas a temperatura ambiente. A continuación se

añaden 0,132 g (2,461 mmoles) de cloruro de amonio y se agita durante 24 horas a

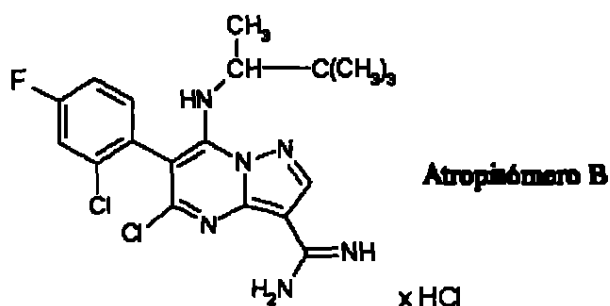
20 temperatura ambiente. A continuación se concentra por evaporación la mezcla de la reacción bajo presión reducida. De este modo se obtienen 0,95 g de un producto que está

- 54 -

constituido en un 8,6 % por el hidrocloreto de la 3-iminoamido-5-cloro-6-(2-cloro-4-flúor-fenil)-7-(3,3-dimetil-but-2-il-amino)-pirazolo[1,5-a]pirimidina en forma del atropisómero A.

HPLC: logP = 2,72

5 Ejemplo 4



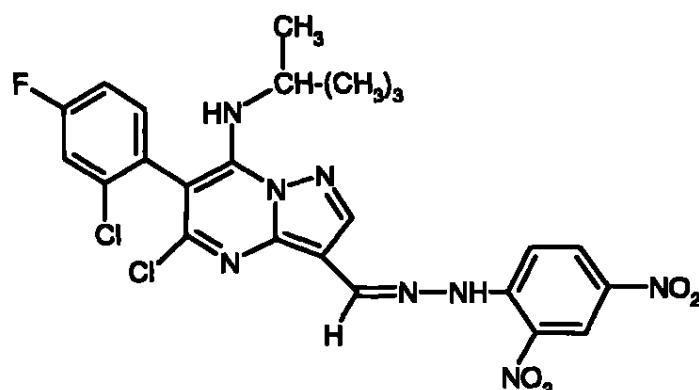
Procedimiento (a, variante γ)

Se combina una mezcla, constituida por 1,0 g (2,461 mmoles) de la 3-ciano-5-cloro-6-(2-cloro-4-flúor-fenil)-7-(3,3-dimetil-but-2-il-amino)-pirazolo[1,5-a]pirimidina y 25 ml de metanol, a temperatura ambiente, con 0,053 g (0,246 mmoles) de metilato de sodio en metanol y se agita durante 48 horas a temperatura ambiente. A continuación se añaden 0,132 g (2,461 mmoles) de cloruro de amonio y se agita durante 24 horas a temperatura ambiente. A continuación se concentra por evaporación la mezcla de la reacción bajo presión reducida. De este modo se obtienen 0,98 g de un producto, que está constituido en un 15,24 % por el hidrocloreto de la 3-iminoamido-5-cloro-6-(2-cloro-4-cloro-fenil)-7-(3,3-dimetil-but-2-il-amino)-pirazolo[1,5-a]pirimidina en forma del atropisómero B.

HPLC: logP = 2,58

Ejemplo 5

- 55 -



Procedimiento (b)

Se combinan 48 mg (0,244 mmoles) de la 2,4-dinitrofenilhidrazina, a temperatura ambiente, bajo agitación, con 0,2 ml de ácido sulfúrico concentrado y, gota a gota, con 0,3 ml de agua. A continuación se añaden, bajo agitación, en primer lugar 1 ml de etanol y a continuación una solución al 10 % de 0,1 g (0,244 mmoles) de la 3-formil-5-cloro-6-(2-cloro-4-flúor-fenil)-7-(3,3-dimetil-but-2-il-amino)-pirazolo[1,5-a]pirimidina. El producto sólido formado se separa mediante filtración por succión, se lava con agua y se seca. De este modo se obtienen 0,09 g (56,25 % de la teoría) de la 3-(2,4-dinitro-fenil-hidrazimino-metil)-5-cloro-6-(2-cloro-4-flúor-fenil)-7-(3,3-dimetil-but-2-il-amino)-pirazolo[1,5-a]pirimidina.

HPLC: $\log P = 6,28$

Según los métodos anteriormente indicados, se preparan, también, los productos, indicados en la tabla 1 siguiente, de la fórmula

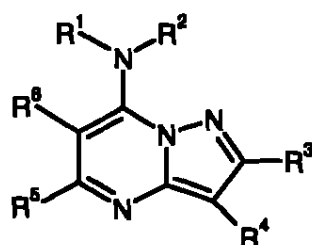
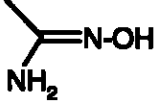
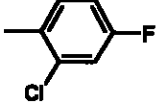
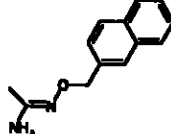
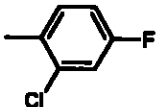
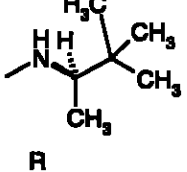
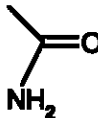
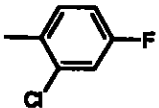
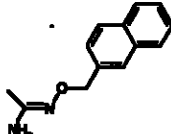
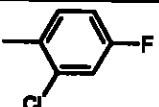
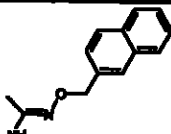
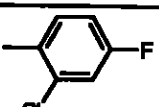
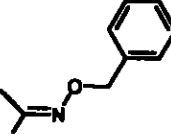
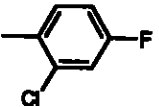


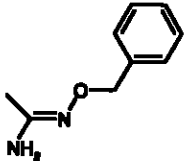
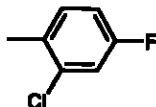
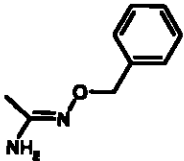
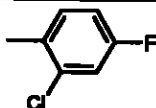
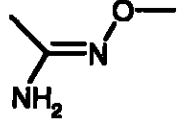
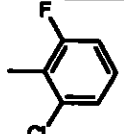
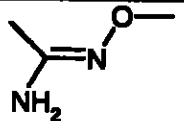
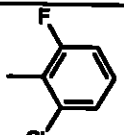
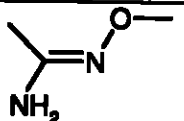
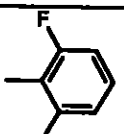
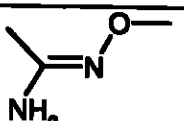
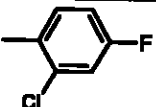
Tabla 1

Ejemp. Nr.	$\begin{array}{c} R^1 \\ \\ R^2 \\ \\ N \\ \end{array}$	R^3	R^4	R^5	R^6	logP
6	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \end{array}$	H		Cl		2,26
7	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \\ \text{quiral (R)} \end{array}$	H		Cl		2,47
8	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \end{array}$	H		Cl		MH ⁺ =518
9	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \end{array}$	H		Cl		MH ⁺ =480
10	-NH ₂	H		Cl		1,82
11	-NH ₂	H		Cl		2,03
12	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-CH(CH_3)_2 \end{array}$	H		Cl		2,34

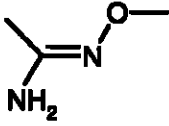
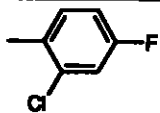
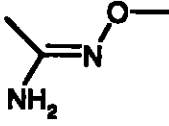
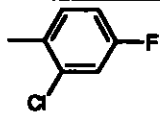
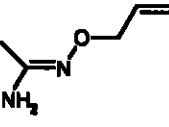
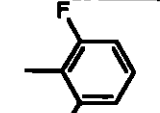
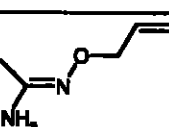
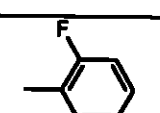
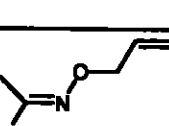
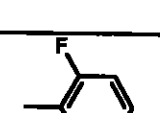
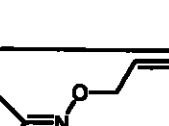
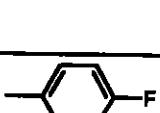
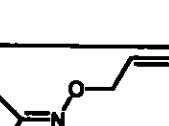
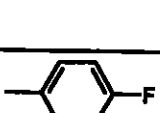
- 57 -

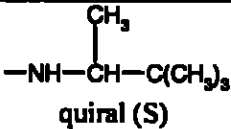
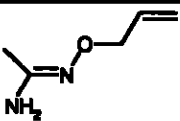
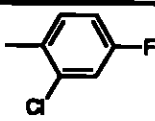
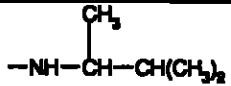
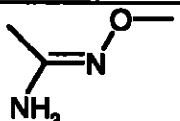
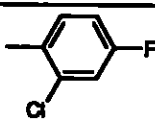
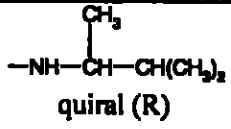
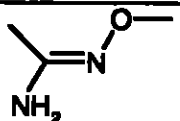
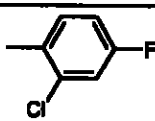
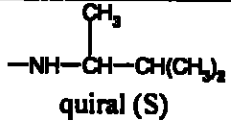
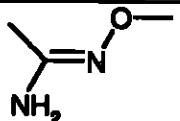
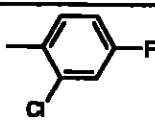
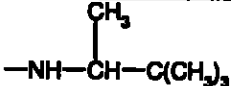
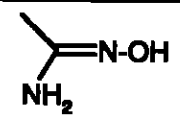
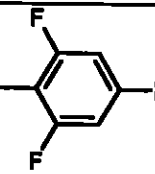
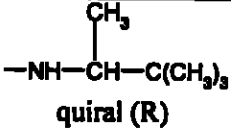
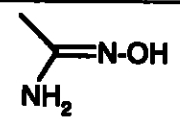
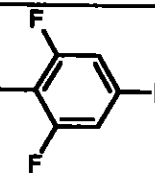
Ejemp. Nr.	$\begin{array}{c} R^1 \\ \diagup \\ N \\ \diagdown \\ R^2 \\ \end{array}$	R^3	R^4	R^5	R^6	logP
13	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-CF_3 \end{array}$	H		Cl		2,1
14	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-CH(CH_3)_2 \end{array}$	H		Cl		5,14
15	 R	H		Cl		3,88
16	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \end{array}$	H		Cl		5,69
17	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-CF_3 \end{array}$	H		Cl		4,99
18	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \end{array}$	H		Cl		4,97

- 58 -

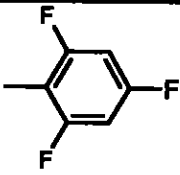
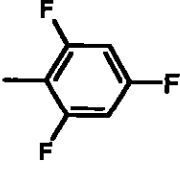
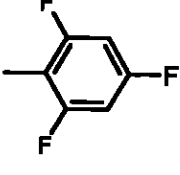
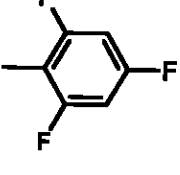
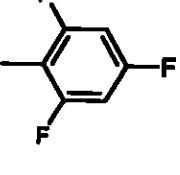
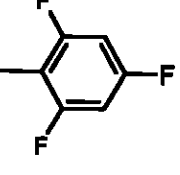
Ejemp. Nr.	$\begin{array}{c} R^1 \\ \\ R^2 \\ \\ N \\ \end{array}$	R^3	R^4	R^5	R^6	logP
19	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-CH(CH_3)_2 \end{array}$	H		Cl		4,49
20	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-CF_3 \end{array}$	H		Cl		4,27
21	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \end{array}$	H		Cl		
22	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \\ \text{quiral (R)} \end{array}$	H		Cl		
23	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \\ \text{quiral (S)} \end{array}$	H		Cl		
24	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \end{array}$	H		Cl		

- 59 -

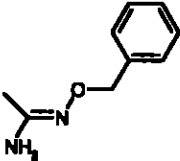
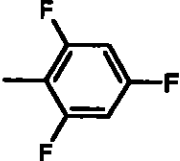
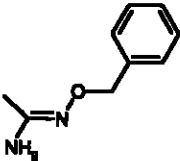
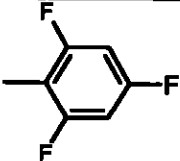
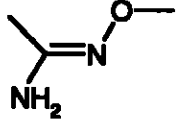
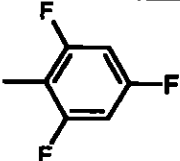
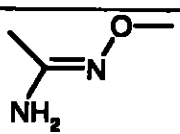
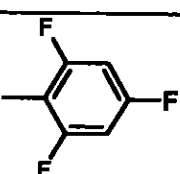
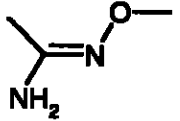
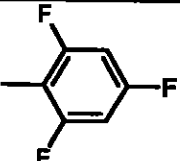
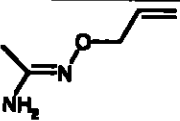
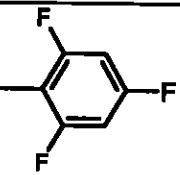
Ejemp. Nr.	$\begin{array}{c} R^1 \\ \\ R^2 \\ \\ N \\ \end{array}$	R^3	R^4	R^5	R^6	logP
25	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \\ \text{quiral (R)} \end{array}$	H		Cl		
26	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \\ \text{quiral (S)} \end{array}$	H		Cl		
27	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \end{array}$	H		Cl		
28	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \\ \text{quiral (R)} \end{array}$	H		Cl		
29	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \\ \text{quiral (S)} \end{array}$	H		Cl		
30	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \end{array}$	H		Cl		
31	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \\ \text{quiral (R)} \end{array}$	H		Cl		

Ejemp. Nr.	R^1 R^2 	R^3	R^4	R^5	R^6	logP
32	 quiral (S)	H		Cl		
33		H		Cl		
34	 quiral (R)	H		Cl		
35	 quiral (S)	H		Cl		
42		H		Cl		
43	 quiral (R)	H		Cl		

- 61 -

Ejemp. Nr.	$\begin{array}{c} R^1 \\ \\ R^2 \\ \\ N \\ \end{array}$	R^3	R^4	R^5	R^6	logP
44	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \end{array}$	H	$\begin{array}{c} H \\ \\ C=N-C_6H_4-Cl \end{array}$	Cl		
45	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \end{array}$	H	$\begin{array}{c} H \\ \\ C=N-CH_2-COOCH_3 \end{array}$	Cl		
46	$-NH_2$	H	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C=O \\ \\ NH_2 \end{array}$	Cl		
47	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-CF_3 \end{array}$	H	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C=N-OH \\ \\ NH_2 \end{array}$	Cl		
48	$\begin{array}{c} H_3C \\ \\ H \\ \\ N \\ \\ CH_3 \\ \\ R \end{array}$	H	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C=O \\ \\ NH_2 \end{array}$	Cl		
49	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \end{array}$	H	$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ \\ O \\ \\ C=N-CH_2-NH_2 \end{array}$	Cl		

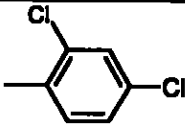
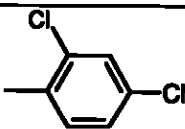
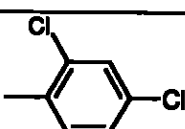
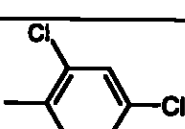
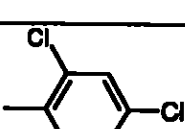
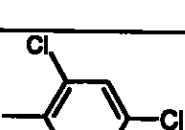
- 62 -

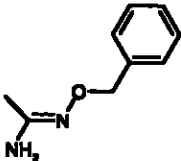
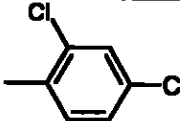
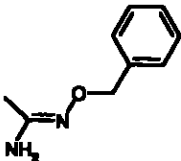
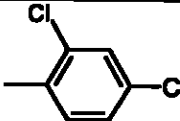
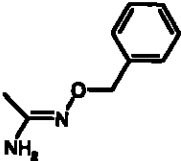
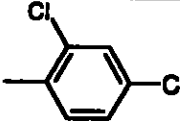
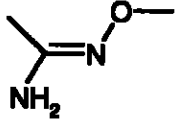
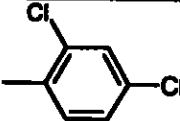
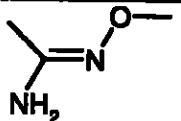
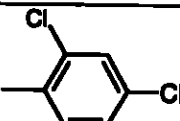
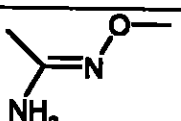
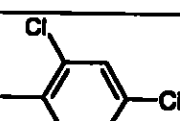
Ejemp. Nr.	$\begin{array}{c} R^1 \\ \\ R^2 \\ \\ N \\ \end{array}$	R^3	R^4	R^5	R^6	logP
50	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-CH(CH_3)_2 \end{array}$	H		Cl		
51	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-CF_3 \end{array}$	H		Cl		
52	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \end{array}$	H		Cl		
53	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \\ \text{quiral (R)} \end{array}$	H		Cl		
54	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \\ \text{quiral (S)} \end{array}$	H		Cl		
55	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \end{array}$	H		Cl		

- 63 -

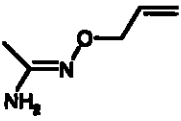
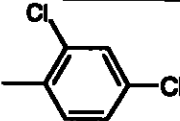
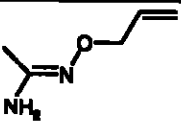
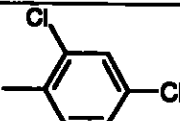
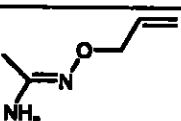
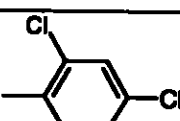
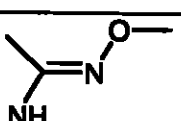
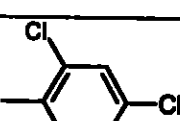
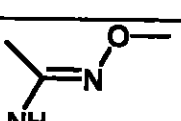
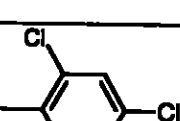
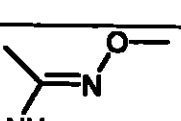
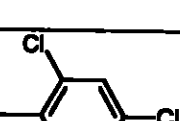
Ejemp. Nr.	$\begin{array}{c} R^1 \\ \\ R^2 \\ \\ N \\ \end{array}$	R^3	R^4	R^5	R^6	logP
56	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \\ \text{quiral (R)} \end{array}$	H		Cl		
57	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \\ \text{quiral (S)} \end{array}$	H		Cl		
58	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-CH(CH_3)_2 \end{array}$	H		Cl		
59	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-CH(CH_3)_2 \\ \text{quiral (R)} \end{array}$	H		Cl		
60	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-CH(CH_3)_2 \\ \text{quiral (S)} \end{array}$	H		Cl		
61	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \end{array}$	H		Cl		

- 64 -

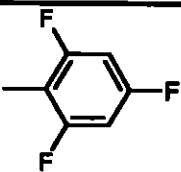
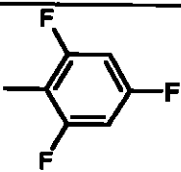
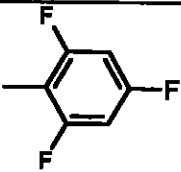
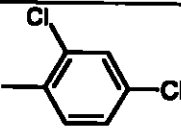
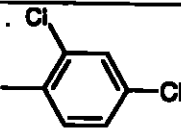
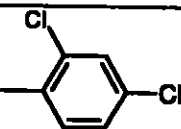
Ejemp. Nr.	$\begin{array}{c} R^1 \\ \\ R^2 \\ \\ N \\ \end{array}$	R^3	R^4	R^5	R^6	logP
62	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \\ \text{quiral (R)} \end{array}$	H	$\begin{array}{c} \diagup \\ C=N-OH \\ \diagdown \\ NH_2 \end{array}$	Cl		
63	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \end{array}$	H	$\begin{array}{c} \diagup \\ C=N-C_6H_4-Cl \\ \diagdown \\ H \end{array}$	Cl		
64	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \end{array}$	H	$\begin{array}{c} \diagup \\ C=N-CH_2-COOCH_3 \\ \diagdown \\ H \end{array}$	Cl		
65	$-NH_2$	H	$\begin{array}{c} \diagup \\ C=O \\ \diagdown \\ NH_2 \end{array}$	Cl		
66	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-CF_3 \end{array}$	H	$\begin{array}{c} \diagup \\ C=N-OH \\ \diagdown \\ NH_2 \end{array}$	Cl		
67	$\begin{array}{c} H_3C \\ \\ H \quad H \\ \quad \\ N \quad C \\ \quad \\ CH_3 \quad CH_3 \\ R \end{array}$	H	$\begin{array}{c} \diagup \\ C=O \\ \diagdown \\ NH_2 \end{array}$	Cl		

Ejemp. Nr.	$\begin{array}{c} R^1 \\ \\ R^2 \\ \\ N \\ \end{array}$	R^3	R^4	R^5	R^6	logP
68	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \end{array}$	H		Cl		
69	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-CH(CH_3)_2 \end{array}$	H		Cl		
70	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-CF_3 \end{array}$	H		Cl		
71	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \end{array}$	H		Cl		
72	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \\ \text{quiral (R)} \end{array}$	H		Cl		
73	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NH-CH-C(CH_3)_3 \\ \text{quiral (S)} \end{array}$	H		Cl		

- 66 -

Ejemp. Nr.	R^1 N R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	logP
74	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{NH}-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	H		Cl		
75	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{NH}-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{quiral (R)} \end{array}$	H		Cl		
76	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{NH}-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{quiral (S)} \end{array}$	H		Cl		
77	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	H		Cl		
78	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{quiral (R)} \end{array}$	H		Cl		
79	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{quiral (S)} \end{array}$	H		Cl		

- 67 -

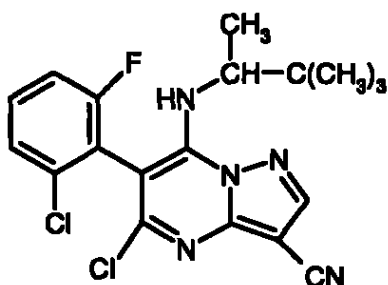
Ejemp. Nr.	R^1 N R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	logP
80	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{N}-\text{OH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Cl		
81	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{quiral (R)} \end{array}$	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{N}-\text{OH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Cl		
82	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{quiral (S)} \end{array}$	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{N}-\text{OH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Cl		
83	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{N}-\text{OH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Cl		
84	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{quiral (R)} \end{array}$	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{N}-\text{OH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Cl		
85	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{quiral (S)} \end{array}$	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{N}-\text{OH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Cl		

- 68 -

La determinación de los valores de logP se llevó a cabo según la Directiva EEC 79/831 Anexo V. A8 por medio de HPLC (método de los gradientes, acetonitrilo/ácido fosfórico acuoso al 0,1 %).

Obtención de las sustancias de partida

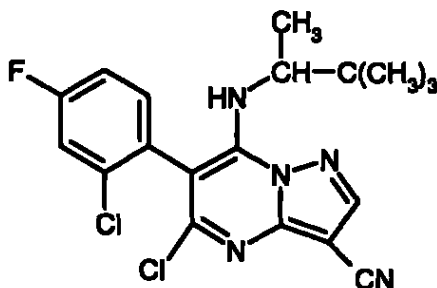
5 Ejemplo 36



- Se combina una mezcla, formada por 10,0 g (29,27 mmoles) de la 3-ciano-5,7-dicloro-6-(2-cloro-6-flúor-fenil)-pirazolo[1,5-a]pirimidina en 250 ml de acetonitrilo a temperatura ambiente bajo agitación, con 7,407 g (73,194 mmoles) del 2-amino-3,3-dimetil-butano. Una vez concluida la adición se agita la mezcla de la reacción durante 3 horas a temperatura ambiente y, a continuación, se introduce, bajo agitación, una mezcla formada por agua y ácido clorhídrico. El producto sólido, que precipita en este caso, se separa mediante filtración por succión, se lava varias veces con agua y se seca. De este modo se obtienen 10,8 g (90,79 % de la teoría) de la 3-ciano-5-cloro-6-(2-cloro-6-flúorfenil)-7-(3,3-dimetil-but-2-il-amino)-pirazolo[1,5-a]pirimidina.

HPLC: logP = 4,59.

Ejemplo 37

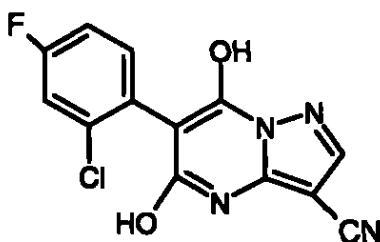


- 69 -

La obtención del compuesto de la fórmula anteriormente indicada se lleva a cabo según el método indicado en el ejemplo 18.

HPLC: logP = 4,78

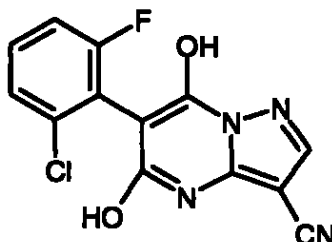
Ejemplo 38



5

Se mezclan 48 g (0,184 moles) del 2-cloro-4-flúor-fenilmalonato de dimetilo, 19,91 g (0,184 moles) de 4-ciano-5-aminopirazol y con 37,55 g (0,203 moles) de tri-n-butilamina y se agitan durante 6 horas a 180°C. El metanol, formado durante la reacción, se elimina por destilación en continuo. A continuación se refrigera la mezcla de la
10 reacción hasta la temperatura ambiente. A 95°C y 1 mbar se eliminan por destilación los componentes volátiles. Como residuo se obtiene el 6-(2-cloro-4-flúorfenil)-5,7-dihidroxipirazolo[1,5-a]pirimidin-3-carbonitrilo en forma de un producto en bruto, que se emplea en la síntesis siguiente sin purificación adicional.

Ejemplo 39



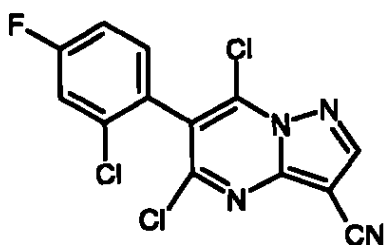
15

La obtención del compuesto de la fórmula anteriormente indicada se lleva a cabo según el método descrito en el ejemplo 22.

HPLC: logP = 0,19

Ejemplo 40

- 70 -

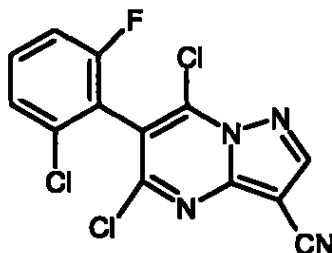


El 6-(2-cloro-4-flúor-fenil)-5,7-dihidroxi-pirazolo[1,5-a]pirimidin-3-carbonitrilo, preparado según el ejemplo 22, se disuelve, en estado bruto, en 367,3 g (2,395 moles) de oxiclورو de fósforo. Se añaden, a temperatura ambiente, 31,95 g (0,153 moles) de pentacloruro de fósforo en porciones. A continuación se hierve la mezcla durante 12 horas bajo reflujo. Los componentes volátiles se eliminan mediante destilación bajo presión reducida, el residuo se combina con diclorometano y se lava con agua. La fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio y se concentra por evaporación bajo presión reducida. El residuo se cromatografía con 3 partes de ciclohexano y 1 parte de acetato de etilo como eluyente sobre gel de sílice. Se obtienen 21 g de la 3-ciano-5,7-dicloro-6-(2-cloro-4-flúorfenil)-pirazolo[1,5-a]pirimidina al 95,7 %

HPLC: logP = 3,49

¹H-NMR (DMSO-d₆, tetrametilsilano): δ = 7,44-7,52 (1H); 7,62-7,66 (1H); 7,71-7,77 (1H); 9,03 (1H) ppm.

15 Ejemplo 41



La obtención del compuesto de la fórmula anteriormente indicada se lleva a cabo según el método escrito en el ejemplo 24.

HPLC: logP = 3,31

Ejemplos de aplicación**Ejemplo A****Ensayo con Venturia (manzano) / protector****Disolvente: 24,5 Partes en peso acetona.****5 24,5 Partes en peso dimetilacetamida.****Emulsionante: 1 Parte en peso alquil-aril-poliglicoléter**

Para la obtención de una preparación conveniente de producto activo se mezcla 1 parte en peso de producto activo con las cantidades indicadas de disolvente y de emulsionante y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

- 10 Para ensayar la actividad protectora se pulverizan plantas jóvenes con la preparación del producto activo en la cantidad de aplicación indicada. Tras secado del recubrimiento, aplicado por pulverización, se inoculan las plantas con una suspensión acuosa de conidios del patógeno de la antracnosis del manzano *Venturia inaequalis* y permanecen a continuación durante 1 día aproximadamente a 20°C y con una humedad
- 15 relativa del aire del 100 % en una cabina de incubación.

Las plantas se disponen a continuación en el invernadero a 21°C aproximadamente y con una humedad relativa del aire del 90 % aproximadamente.

- La evaluación se lleva a cabo 10 días después de la inoculación. En este caso 0 % significa una actividad que corresponde al de los controles, mientras que un grado de
- 20 actividad del 100 % significa que no se observa ataque.

En este ensayo muestran los compuestos según la invención indicados en los ejemplos 1, 2, 7, 12 y 13 un grado de actividad mayor que el 90 % con una concentración de producto activo de 100 g/ha.

Ejemplo B

- 25 **Ensayo con Botrytis (frijoles) / protector**

Disolvente: 24,5 Partes en peso de acetona.

- 72 -

24,5 Partes en peso de dimetilacetamida.

Emulsionante: 1 Parte en peso de alquil-aril-poliglicoléter.

Para la obtención de una preparación conveniente de producto activo se mezcla 1 parte en peso de producto activo con las cantidades indicadas de disolvente y de emulsionante y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

Para ensayar la actividad protectora se pulverizaron plantas jóvenes con la preparación del producto activo en la cantidad de aplicación indicada. Tras secado del recubrimiento, aplicado por pulverización, se disponen sobre cada hoja 2 pequeños trozos de agar cubiertos con *Botrytis cinerea*. Las plantas inoculadas se disponen en una cámara obscurecida, a 20°C aproximadamente y con una humedad relativa del aire del 100 %.

Al cabo de 2 días desde la inoculación se evalúa el tamaño de las manchas producidas por el ataque sobre las hojas. En este caso 0 % significa una actividad que corresponde al de los controles, mientras que un grado de actividad del 100 % significa que no se observa ataque.

En este ensayo muestran los compuestos, según la invención, indicados en los ejemplos 1, 2, 7, 12 y 13 un grado de actividad mayor que el 90 % con una concentración del producto activo de 500 g/ha.

Ejemplo C

Ensayo con *Sphaerotheca* (pepino) / protector

Disolvente: 49 Partes en peso de N,N-dimetilformamida.

Emulsionante: 1 Parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

Para la obtención de una preparación conveniente de producto activo se mezcla 1 parte en peso de producto activo con las cantidades indicadas de disolvente y de emulsionante y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

Para ensayar la actividad protectora se pulverizan plantas jóvenes de pepino con la preparación del producto activo en la cantidad de aplicación indicada. Las plantas se

- 73 -

inoculan, al cabo de 1 día desde el tratamiento, con una suspensión de esporas de *Sphaerotheca fuliginea*. Las plantas se disponen, a continuación, en un invernadero con una humedad relativa del aire del 70 % y a una temperatura de 23°C.

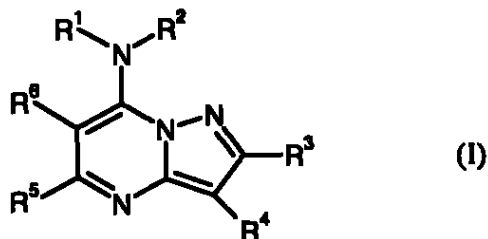
Al cabo de 7 días, desde la inoculación, se lleva a cabo la evaluación. En este caso 0
5 % significa una actividad que corresponde al de los controles, mientras que un grado de actividad del 100 % significa que no se observa ataque.

En este ensayo muestran los compuestos, según la invención, indicados en los ejemplos 2 y 7, un grado de actividad mayor que el 90 % con una concentración de producto activo de 750 g/ha.

158
150

REIVINDICACIONES

1.- Pirazolopirimidinas de la fórmula



en la que

5 R^1 significa hidrógeno, alquilo en caso dado substituido, alquenilo en caso dado substituido, alquinilo en caso dado substituido, cicloalquilo en caso dado substituido o significa heterociclilo en caso dado substituido,

R^2 significa hidrógeno o alquilo, o

10 R^1 y R^2 significan junto con el átomo de nitrógeno, con el que están enlazados, un anillo heterocíclico, en caso dado substituido,

R^3 significa hidrógeno, halógeno, alquilo en caso dado substituido o cicloalquilo en caso dado substituido,

R^4 significa un resto de la fórmula $\begin{array}{c} \text{---C=X} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$, en el que

15 X significa un átomo de oxígeno, un grupo HN-, un grupo HO-N- o Z-O-N=, donde

Z significa alquilo o aralquilo en caso dado substituidos,

o

R^4 significa un resto de la fórmula $\begin{array}{c} \text{---C=N-R}^8 \\ | \\ \text{R}^7 \end{array}$, donde

R^7 significa hidrógeno o alquilo y

- R⁸** significa alquilo en caso dado substituido, fenilo en caso dado substituido o significa fenilamino en caso dado substituido,
- R⁵** significa halógeno, alcoxi en caso dado substituido, alquiltio en caso dado substituido, alquilsulfinilo en caso dado substituido o alquilsulfonilo en caso dado substituido y
- R⁶** significa arilo en caso dado substituido.
- 2.- Pirazolopirimidinas de la fórmula (I) según la reivindicación 1, en las que
- R¹** significa hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, que puede estar substituido de una a cinco veces, de forma igual o de formas diferentes por halógeno, por ciano, por hidroxi, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono,
- R¹** significa alquenilo con 2 a 6 átomos de carbono, que puede estar substituido de una a tres veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno, por ciano, por hidroxi, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, o
- R¹** significa alquinilo con 3 a 6 átomos de carbono, que puede estar substituido de una a tres veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno, por ciano, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, o
- R¹** significa cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, que puede estar substituido de una a tres veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno y/o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, o
- R¹** significa heterociclilo saturado o insaturado con 5 o 6 miembros en el anillo y 1 hasta 3 heteroátomos, tales como nitrógeno, oxígeno y/o azufre, pudiendo estar substituido el heterociclo una o dos veces por halógeno, por alquilo con 1 a 4

- 76 -

átomos de carbono, por ciano, por nitro y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono,

R² significa hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, o

R¹ y R² significan junto con el átomo de nitrógeno, con el que están enlazados, un
 5 anillo saturado o insaturado, heterocíclico, con 3 a 6 miembros en el anillo, pudiendo contener el heterociclo otro átomo de nitrógeno, de oxígeno o de azufre como miembro del anillo y pudiendo estar substituido el heterociclo hasta tres veces por flúor, por cloro, por bromo, por alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono y/o por halógenoalquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono y 1 hasta 9
 10 átomos de flúor y/o de cloro,

R³ significa hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo, alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, halógenoalquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono y 1 hasta 9 átomos de halógeno o significa cicloalquilo con 3 hasta 6 átomos de carbono,

R⁴ significa un resto de la fórmula $\begin{array}{c} \text{---C=X} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$, donde

15 X significa un átomo de oxígeno, un grupo HN-, un grupo HO-N-,
 o

R⁴ significa un resto de la fórmula $\begin{array}{c} \text{---C=N-R}^8 \\ | \\ \text{R}^7 \end{array}$, donde

R⁷ significa hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y

R⁸ significa hidroxilo, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, pudiendo estar substituido
 20 cada resto alquilo una o dos veces por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, por alquilcarbonilo con 1 a 3 átomos de carbono en la parte alquilo y/o por alcóxicarbonilo con 1 a 3 átomos de carbono en la parte alcoxi,

R⁸ significa fenilo, que puede estar substituido de una a tres veces, de forma igual o de formas diferentes, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a

- 4 átomos de carbono, por halógeno, por nitro y/o por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono y 1 a 5 átomos de halógeno, o
- 5 **R⁵** significa fenilamino, que puede estar substituido de una a tres veces, de forma igual o de formas diferentes por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, por halógeno, por nitro y/o por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono y 1 a 5 átomos de halógeno,
- R⁵** significa flúor, cloro, bromo, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, alquiltio con 1 a 4 átomos de carbono, alquilsulfinilo con 1 a 4 átomos de carbono o alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, y
- 10 **R⁶** significa fenilo, que puede estar substituido de una a cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno, por ciano, por nitro, por amino, por hidroxilo, por formilo, por carboxi, por carbamoilo, por tiocarbamoilo;
- significa alquilo, alcoxi, alquiltio, alquilsulfinilo o alquilsulfonilo respectivamente de cadena lineal o de cadena ramificada con, respectivamente, 1
- 15 a 6 átomos de carbono;
- significa alquenoilo o alquenoiloxi de cadena lineal o de cadena ramificada con, respectivamente, 2 hasta 6 átomos de carbono;
- significa halógenoalquilo, halógenoalcoxi, halógenoalquiltio, halógenoalquilsulfinilo o halógenoalquilsulfonilo respectivamente de cadena
- 20 lineal o de cadena ramificada con, respectivamente, 1 hasta 6 átomos de carbono y 1 hasta 13 átomos de halógeno iguales o diferentes;
- significa halógenoalquilo o halógenoalquenoiloxi respectivamente de cadena lineal o de cadena ramificada con, respectivamente, 2 hasta 6 átomos de carbono y 1 hasta 11 átomos de halógeno iguales o diferentes;
- 25 significa alquilamino, dialquilamino, alquilcarbonilo, alquilcarboniloxi, alcóxicarbonilo, alquilsulfoniloxi, hidroximinoalquilo o alcóxiiminoalquilo

- 78 -

respectivamente de cadena lineal o de cadena ramificada con, respectivamente, 1

hasta 6 átomos de carbono en las partes alquilo individuales;

significa cicloalquilo con 3 hasta 6 átomos de carbono,

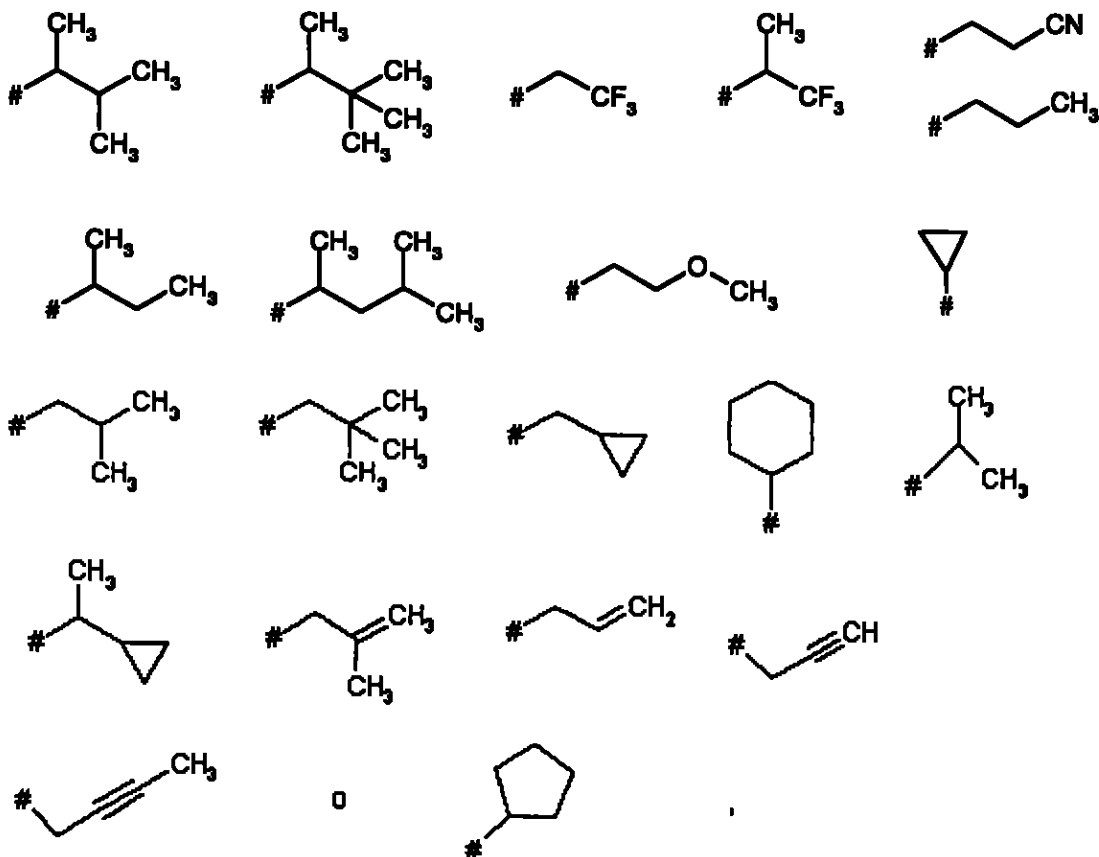
1,3-propanodiilo, 1,4-butanodiilo, metilendioxo (-O-CH₂-O) o 1,2-etilendioxo

- 5 (-O-CH₂-CH₂-O-) enlazados en la posición 2,3, pudiendo estar substituidos los restos una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes por halógeno, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y/o por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono y 1 a 9 átomos de halógeno iguales o diferentes.

3.- Pirazolopirimidinas de la fórmula (I) según las reivindicaciones 1 o 2, en las

10 que

R¹ significa hidrógeno o un resto de la fórmula



- 79 -

donde # marca el punto de enlace,

R^2 significa hidrógeno, metilo, etilo o propilo,

R^1 y R^2 significan junto con el átomo de nitrógeno, con el que están enlazados, pirrolidinilo, piperidinilo, morfolinilo, tiomorfolinilo, piperazinilo, 3,6-dihidro-
5 1(2H)-piperidinilo o tetrahidro-1(2H)-piridazinilo, pudiendo estar substituidos esto restos por 1 a 3 átomos de flúor, por 1 a 3 grupos metilo y/o por trifluórmétilo,

o

R^1 y R^2 significan junto con el átomo de nitrógeno, con el que están enlazados, un
10 resto de la fórmula



donde

R' significa hidrógeno o metilo,

R'' significa metilo, etilo, flúor, cloro o trifluórmétilo,

15 m significa los números 0, 1, 2 o 3, significando R'' restos iguales o diferentes cuando m signifique 2 o 3,

R''' significa metilo, etilo, flúor, cloro o trifluórmétilo

y

n significa los números 0, 1, 2 o 3, significando R''' restos iguales o
20 diferentes, cuando n signifique 2 o 3,

R^3 significa hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo, metilo, etilo, isopropilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, trifluórmétilo, 1-trifluórmétil-2,2,2-trifluóretilo o heptafluorisopropilo,

- 80 -

- R^4 significa un resto de la fórmula $\begin{array}{c} \text{---C=X} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$, donde
- X significa un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un grupo HN-, un grupo HO-N-, o
- R^4 significa un resto de la fórmula $\begin{array}{c} \text{---C=N-R}^8 \\ | \\ \text{R}^7 \end{array}$, donde
- 5 R^7 significa hidrógeno, metilo o etilo y
- R^8 significa alquilo con 1 o 2 átomos de carbono, pudiendo estar substituido cada uno de estos restos alquilo por metoxi, por etoxi, por metilcarbonilo, por etilcarbonilo, por metoxicarbonilo o por etoxicarbonilo o
- 10 R^8 significa fenilo, que puede estar substituido de una a tres veces, de forma igual o de formas diferentes, por metilo, por etilo, por metoxi, por etoxi, por flúor, por cloro, por bromo, por nitro y/o por trifluórmétilo, o
- R^8 significa fenilamino, que puede estar substituido de una a tres veces, de forma igual o de formas diferentes, por metilo, por etilo, por metoxi, por etoxi, por flúor, por cloro, por bromo, por nitro y/o por trifluórmétilo,
- 15 R^5 significa flúor, cloro, bromo, metoxi, etoxi, metiltio, metilsulfinilo o metilsulfonilo, y
- R^6 significa fenilo, que puede estar substituido de una a tres veces, de forma igual o de formas diferentes, por flúor, por cloro, por ciano, por nitro, por formilo, por metilo, por etilo, por n- o i-propilo, por n-, i-, s- o t-butilo, por alilo, por propargilo, por metoxi, por etoxi, por n- o i-propoxi, por metiltio, por etiltio, por n- o i-propiltio, por metilsulfinilo, por etilsulfinilo, por metilsulfonilo, por etilsulfonilo, por aliloxi, por propargiloxi, por trifluórmétilo, por trifluórmétilo, por difluórmétoxi, por trifluórmétoxi, por difluórmétoxi, por trifluóretoxi, por difluórmétiltio, por difluorclorometiltio, por trifluórmétiltio, por
- 20

trifluóormetilsulfinilo, por trifluóormetilsulfonilo, por tricloroetinilo, por trifluóoretinilo, por cloroalilo, por yodopropargilo, por metilamino, por etilamino, por n- o i-propilamino, por dimetilamino, por dietilamino, por acetilo, por propionilo, por acetilo, por metoxycarbonilo, por etoxycarbonilo, por hidroxiiiminometilo, por hidroxiiiminoetilo, por metoxiiiminometilo, por etoxiiiminometilo, por metoxiiiminoetilo, por etoxiiiminoetilo, por ciclopropilo, por ciclobutilo, por ciclopentilo o por ciclohexilo, significa 1,3-propanodiilo, metilendioxi (-O-CH₂-O-) o 1,2-etilendioxi (-O-CH₂-CH₂-O-) enlazados en la posición 2,3, pudiendo estar substituidos estos restos una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes, por flúor, por cloro, por metilo, por etilo, por n-propilo, por i-propilo y/o por trifluóormetilo.

4.- Pirazolopirimidinas de la fórmula (I) según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, en las que

- R⁵ significa flúor, cloro, bromo, metoxi o metiltio y
- 15 R⁶ significa fenilo substituido en las posiciones 2,4, 2,5 o 2,6, o significa fenilo substituido en la posición 2 o significa fenilo trisubstituido en la posición 2,4,6, eligiéndose los substituyentes entre el grupo formado por flúor, por cloro, por ciano, por nitro, por formilo, por metilo, por etilo, por n- o i-propilo, por n-, i-, s- o t-butilo, por alilo, por propargilo, por metoxi, por etoxi, por n- o i-propoxi, por metiltio, por etiltio, por n- o i-propiltio, por metilsulfinilo, por etilsulfinilo, por metilsulfonilo, por etilsulfonilo, por alilo, por propargilo, por trifluóormetilo, por trifluóormetilo, por difluóormetoxi, por trifluóormetoxi, por difluóormetoxi, por trifluóoretoxi, por difluóormetiltio, por difluóorclorometiltio, por trifluóormetiltio, por trifluóormetilsulfinilo, por trifluóormetilsulfonilo, por tricloroetinilo, por trifluóoretinilo, por cloroalilo, por yodopropargilo, por metilamino, por etilamino, por n- o i-propilamino, por

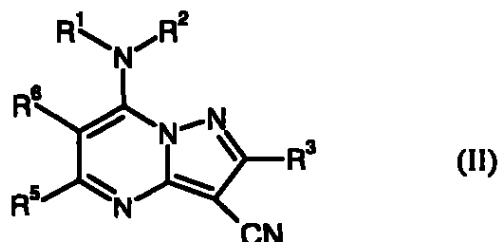
- 82 -

5 dimetilamino, por dietilamino, por acetilo, por propionilo, por acetiloxi, por metoxycarbonilo, por etoxycarbonilo, por hidroxiiiminometilo, por hidroxiiiminoetilo, por metoxiiiminometilo, por etoxiiiminometilo, por metoxiiiminoetilo, por etoxiiiminoetilo, por ciclopropilo, por ciclobutilo, por ciclopentilo o por ciclohexilo,

significa 1,3-propanodiilo, metilendioxi (-O-CH₂-O-) o 1,2-etilendioxi (-O-CH₂-CH₂-O-) enlazados en la posición 2,3, pudiendo estar substituidos estos restos una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes, por flúor, por cloro, por metilo, por etilo, por n-propilo, por i-propilo y/o por trifluormetilo.

10 5.- Procedimiento para la obtención de pirazolopirimidinas de la fórmula (I) según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque

a) se hacen reaccionar ciano-compuestos de la fórmula



en la que

15 R¹, R², R³, R⁵ y R⁶ tienen los significados anteriormente indicados, bien

α) con ácidos y agua, en caso dado en presencia de un diluyente,
o

β) con hidroxilamina o con una sal de hidroxilamonio en presencia de un
20 diluyente y, en caso dado, en presencia de un catalizador,

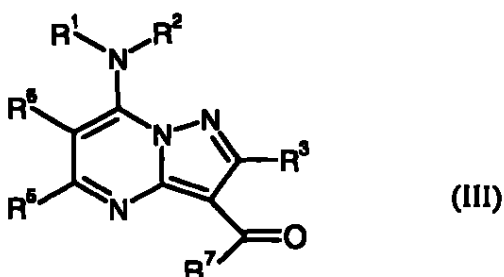
o

- 83 -

γ) con cloruro de amonio en presencia de una base y en presencia de un diluyente,

o

b) se hacen reaccionar carbonil-compuestos de la fórmula



5

en la que

R^1, R^2, R^3, R^5, R^6 y R^7 tienen los significados anteriormente indicados, con amino-compuestos de la fórmula

10



(IV)

en la que

R^8 tiene los significados anteriormente indicados,

en presencia de un diluyente y, en caso dado, en presencia de un catalizador, pudiéndose

15 emplear también los amino-compuestos de la fórmula (IV) en forma de sus sales de adición con ácidos.

6.- Agentes para la lucha contra los microorganismos indeseables, caracterizados porque tienen un contenido en, al menos, una pirazolopirimidina de la fórmula (I), según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, además de agentes extendedores y/o productos

20 tensioactivos.

7.- Agentes, según la reivindicación 6, que contienen, al menos, otro producto activo fungicida o insecticida.

8.- Empleo de las pirazolopirimidinas de la fórmula (I) según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4 para la lucha contra los microorganismos indeseables.

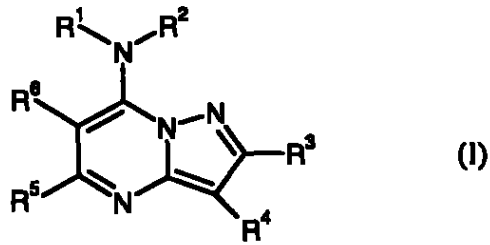
5 9.- Procedimiento para la lucha contra los microorganismos indeseables, caracterizado porque se aplican pirazolopirimidinas de la fórmula (I), según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, sobre los microorganismos indeseables y/o sobre su medio ambiente.

10 10.- Procedimiento para la obtención de agentes para la lucha contra los microorganismos indeseables, caracterizado porque se mezclan pirazolopirimidinas de la fórmula (I), según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, con agentes extendedores y/o con productos tensioactivos.

- 85 -

RESUMEN

Nuevas pirazolopirimidinas de la fórmula (I)



en la que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 tienen los significados indicados en la descripción,
5 varios procedimientos para la obtención de estos productos y su empleo para la lucha
contra microorganismos indeseables.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/013931

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07D487/04 A01N43/90
//(C07D487/04,239:00,231:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7- C07D A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 794 745 A (AMERICAN CYANAMID COMPANY) 15 December 2000 (2000-12-15) cited in the application page 24 - page 25; claims 1-10	1-10
A	US 5 965 561 A (PEES ET AL) 12 October 1999 (1999-10-12) the whole document	1-10
A	US 2002/049318 A1 (PEES KLAUS JUERGEN ET AL) 25 April 2002 (2002-04-25) claim 1; tables A,III	1-10

---/---

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents:

- A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- E* earlier document but published on or after the international filing date
- L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

8 April 2005

15/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Goss, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/013931

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	NOVINSON T ET AL: "Synthesis and antifungal properties of certain 7-alkylaminopyrazolo(1,5-a)pyrimidines" JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 20, no. 2, 1977, pages 296-299, XP002970049 ISSN: 0022-2623 the whole document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

EP2004/013931

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☒ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

Although claim 8 relates to a method for treatment of the human or animal body, the search was carried out on the basis of the alleged effects of the compound.
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims, it is covered by claims Nos.

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/013931

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2794745	A	15-12-2000	FR 2794745 A1	15-12-2000
			JP 2001019693 A	23-01-2001
US 5965561	A	12-10-1999	US 5817663 A	06-10-1998
			AT 221069 T	15-08-2002
			DE 69714171 D1	29-08-2002
			DE 69714171 T2	12-12-2002
			EP 0834513 A2	08-04-1998
			JP 10152489 A	09-06-1998
US 2002049318	A1	25-04-2002	US 2003158190 A1	21-08-2003

extracted folio 172



Expediente No		06055080	No de Follo
Item		No de unidades	
1	CD		
2	DVD		
3	REVISTA		
4	LIBRO		
5	PERIODICO		
6	DISQUETES		
7	SOBRE DE MANILA		
8	SOBRE BLANCO TAMAÑO CARTA		
9	SOBRE BLANCO TAMAÑO OFICIO		
10	OTROS:		
Observaciones: <i>Acta Final</i>			

194
123

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 08-055080-00000-0000
Fec: 2008-08-07 17:45:54 Dep. 2020 MUECREACIONES
Tm 11 PATENTEYN
Esp 378 FASENACIONLI
Act 411 PRESENTACION Folios: 174
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 08-055080-00000-0000

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 06 - 38,524
FECHA : MAYO 22 DE 2006

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	34982577	22/05/2006	34,522,500.00

***** C O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	463,000.00
		TOTAL :	\$ 463,000.00

SON: CUATROCIENTOS SESENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

060 13549-891-068-1

175
174

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
FERRERO EMILIO
Apoderado(a) y/o Representante de
BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT

REFERENCIA	Radicación No.	6 55080
	Solicitud internacional	PCT/EP2004/013931
	Fecha inicio fase nacional	10/07/2006
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	9842

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No.10 de 2001.

ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 07 SET. 2006
adpall