SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 13-040004- -00000-0000

Fecha: 2013-02-27 16:59:35 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 11

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD
PATENTE DE INVENCIÓN

13-40004

21. **EXPEDIENTE No.** _____

54. **TÍTULO** PIRAZOLES FUNGICIDAS Y SUS MEZCLAS

51. **CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL** _____

71. **SOLICITANTE** E. I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.

DOMICILIO WILMINGTON, DELAWARE, ESTADOS UNIDOS

74. **APODERADO** ALVARO CORREA ORDOÑEZ

22. **BOGOTÁ, D.C.,** Febrero 27, 2013

PETITORIO

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 13-040004- -00000-0000
Fecha: 2013-02-27 16:59:35 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 11

ón

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

(1) SOLICITUD DE :

[X] Patente de Invención [ ] Patente de Modelo de Utilidad
[X] Capítulo I. [ ] Capítulo II.

(2) SOLICITANTE (71)

Nombre: **E. I. du Pont de Nemours and Company**
Dirección: 1007 Market Street, Wilmington, Delaware 19898, Estados Unidos de América
Nacionalidad o Domicilio: Estados Unidos de América
Lugar de Constitución: Estados Unidos de América
Teléfono: Fax:
E-Mail

IDENTIFICACIÓN
C.C. [ ] NIT [ ]
C.E. [ ] Otro [ ]
Cual
Número

(3) REPRESENTANTE O APODERADO

Nombre: ALVARO CORREA ORDOÑEZ
Dirección: Avenida 82 No. 10-62 Piso 6
Teléfono: 6341500 Fax: 3762211
E-Mail: office.bogota@bakermckenzie.com

IDENTIFICACIÓN
C.C. [X] NIT [ ]
C.E. [ ] Otro [ ]
Cual
Número 79.143.366 Usaquén TP 20281

(4) INVENTOR (ES) (72)

Nombre: LONG, Jeffrey, Keith; GREGORY, Vann; GUTTERIDGE, Steven; TAGGI, Andrew, Edmund; BEREZNAK, James, Francis
Dirección: 1210 Bruce Road Wilmington, Delaware 19803 (US); 15 South Townview Lane Newark, Delaware 19711 (US); 4 Austin Road Wilmington, Delaware 19810 (US); 21 Tremont Court Newark, Delaware 19711 (US); 3231 Saw Mill Road Newtown Square, Pennsylvania 19073 (US)
Nacionalidad o Domicilio: Estados Unidos de América

(5) PCT (85)

Solicitud Internacional No. PCT/US2011/050124 Fecha 01-09-2011
Publicación Internacional No. WO 2012/031061 Fecha 08-03-2012

(6) Título (54) PIRAZOLES FUNGICIDAS Y SUS MEZCLAS

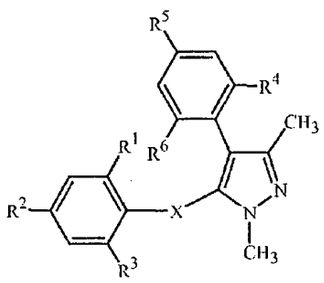
(7) Clasificación Internacional (51) A01N 43/48

(8) Prioridad	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
SI [X] NO [ ]		EN HOJA ANEXA	

(9) Comprobante de pago No. 13-0015877 - 13-007515 - 13-001064
Fecha 08-01-13 - 25-01-13 - 18-02-13

(10) **ANEXOS**

- [X] Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- [X] Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- [X] Poderes, si fuere el caso
- [ ] Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- [ ] Declaraciones
- [X] Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- [X] Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- [ ] Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen preliminar (IPEA)
- [ ] Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA
- [ ] De ser el caso, copia del contrato de acceso
- [ ] De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- [ ] De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- [ ] Arte final 12 x 12
- [ ] De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud
- [ ] De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- [X] Otros: Extractos



(1)

(11) Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: ALVARO CORREA ORDOÑEZ

FIRMA:

C.C. 79.143.366 de Usaquén T.P. 20.284

Instrucciones para la presentación de los anexos, ver reverso de esta página

PRIORIDADES REIVINDICADAS

PCT/US2011/050124

61/378,982	(US)	01 September 2010	(01.09.2010)
61/416,346	(US)	23 November 2010	(23.11.2010)
61/438,356	(US)	01 February 2011	(01.02.2011)
61/510,137	(US)	21 July 2011	(21.07.2011)

13/025

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

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 13 - 0015877

Bogotá D.C., Febrero 18 de 2013 - 09:33:08

RECIBIDO DE : BAKER NI 900.532.339

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	197970975	15/02/2013	93.623.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCION	500.000.00	500.000.00
			$500.000.00

SON: **QUINIENTOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____
****

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 13-040004- -00000-0000
Fecha: 2013-02-27 16:59:35 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 11

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

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 13 - 0020080

Bogotá D.C., Febrero 27 de 2013 - 16:29:44

RECIBIDO DE : BAKER NI 900.532.339 RE

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
RECIBO DE CA	999999999	1064	08/01/2013		30.000.00
RECIBO DE CA	999999999	7515	25/01/2013		270.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
10	50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INIC	30.000.00	300.000.00
				$300.000.00

SON: **TRESCIENTOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 13-040004- -00000-0000
Fecha: 2013-02-27 16:59:35 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 11

POD-04104

TRADUCCIÓN OFICIAL N° 2603081 al español de un documento escrito en inglés, efectuada por Jaime Armando Garavito Burgos, c.c. N° 19.130.702 de Bogotá, Traductor e Intérprete Oficial inglés-español-inglés según Resolución N° 034 de enero 11 de 1983 expedida por el Ministerio de Justicia de la República de Colombia

Traducción al español de legalizaciones en poder conferido por E.I. du Pont de Nemours and Company

---

APOSTILLA

1. País: Estados Unidos de América

   Este documento público

2. Ha sido firmado por Patricia Panariello

3. Quien actúa en calidad de Notario Público del Estado de Delaware

4. Lleva el sello de Patricia Panariello, Notario Público, Delaware

Certificado

JAIME A. GARAVITO B.
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
Res. 034 de Enero 11 de 1983
MINISTERIO DE JUSTICIA

5. En Dover, Delaware

6. El séptimo día de marzo 2008 A.D.

7. Por el Secretario de Estado, Departamento de Estado de Delaware

8. N° 0345347

9. Sello (Aparece adherido sello dorado)

10. Firma (firmado) Harriet Smith Windsor, Secretario de Estado

---

[No se traduce texto del poder por estar en inglés y en español]

Se traduce lo siguiente después del texto del poder:

Dado y suscrito en Wilmington, Delaware, Estados Unidos de América

El 26 de febrero de 2008

Firma de la persona que expide el poder
[Firmado] Miriam A. Mecoxnahey

CERTIFICACIÓN NOTARIAL

TRADUCCIÓN OFICIAL N° 2603081 al español de un documento escrito en inglés, efectuada por Jaime Armando Garavito Burgos, c.c. N° 19.130.702 de Bogotá, Traductor e Intérprete Oficial inglés-español-inglés según Resolución N° 034 de enero 11 de 1983 expedida por el Ministerio de Justicia de la República de Colombia

El 26 de febrero de 2008 el suscrito Notario

DA FE

1. Que **Miriam D. Meconnahey**, mayor y domiciliada en **1964 Lakeview Road, Wilmington, DE 19805**, suscribió de su puño y letra el documento que antecede.
2. Que conozco personalmente al otorgante y que éste tiene capacidad legal para el otorgamiento.
3. Que el otorgante ha suscrito el referido documento en su carácter de **Subsecretario - Junta de Patentes** de la persona jurídica **E.I. du Pont de Nemours and Company**
4. Que la persona jurídica **E.I. du Pont de Nemours and Company** tiene sede en **1007 Market Street, Wilmington, Delaware 19898 Estados Unidos de América**, está legalmente constituida, que tiene existencia legal actual y que el acto para el cual se otorga el poder está comprendido entre los que constituyen su objeto social.
5. Que el otorgante tiene efectivamente la representación que ostenta y que ésta es legítima.
6. Que he basado las certificaciones 3, 4 y 5 anteriores en los siguientes documentos auténticos que al efecto se me exhibieron y que menciono específicamente con expresión de sus fechas y de su origen o procedencia:

Directrices de la Junta de Patentes de DuPont y Poder fechado junio 12, 2006.

JAIME A. GARAVITO B
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
Res. 034 de Enero 11 de 1983
MINISTERIO DE JUSTICIA

TRADUCCIÓN OFICIAL N° 2603081 al español de un documento escrito en inglés, efectuada por Jaime Armando Garavito Burgos, c.c. N° 19.130.702 de Bogotá, Traductor e Intérprete Oficial inglés-español-inglés según Resolución N° 034 de enero 11 de 1983 expedida por el Ministerio de Justicia de la República de Colombia

[Firmado] Patricia Panariello, Notario Público

[Aparece adherido sello dorado]

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

Jaime Armando Garavito Burgos
c.c. N° 19.130.702 de Bogotá
Traductor e Intérprete Oficial según Resolución N° 034 de enero 11 de 1983 expedida por el Ministerio de Justicia

BOGDM5 # 107285

JAIME A. GARAVITO B
TRADUCTOR E INTÉRPRETE OFIC
Res 034 de Enero 11 de 1983
MINISTERIO DE JUSTICIA

~~HS~~
9

Apostille

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. *Country: United States of America*

This public document:

2. *has been signed by Patricia Panariello*

3. *acting in the capacity of Notary Public of the State of Delaware*

4. *bears the seal/stamp of Patricia Panariello, Notary Public, Delaware*

Certified

5. *at Dover, Delaware*

6. *the seventh day of March, A.D. 2008*

7. *by Secretary of State, Delaware Department of State*

8. *No. 0345347*

9. *Seal/Stamp:*

10. *Signature:*

Harriet Smith Windsor

Secretary of State

BAKER & MCKENZIE

Baker & McKenzie Colombia S.A.
Av. 82 No. 10 - 62 6th Floor
Bogotá, Colombia

NIT: 900.034.906-9
Tel: +57 1 634 1500
Fax: +57 1 376 2211
www.bakernet.com

H6
10

POWER OF ATTORNEY

The undersigned.

E.I. Du Pont de Nemours and Company
domiciled in

1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898 US

declares that it hereby grants to

ALVARO CORREA-ORDOÑEZ and/or
OLGA GEORGETTE OTERO and/or
RICARDO METKE and/or
JUAN PABLO CONCHA

with domicile at Av. 82 No. 10 – 62, 6Th floor, of Bogotá D. C., Colombia, a full and sufficient power of attorney to obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative contentious and judicial, as well as before Arbitration Court, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models, industrial designs, integrated circuits, layout-designs and vegetal varieties; the registration of trademarks, denominations of origin, commercial names, trade emblems, slogans and domain names; its renewal, assignments, change of name or domicile, voluntary cancellation; and the registration of licenses of use of the above rights; b)Processes of protection to the consumer, unfair competition, oppositions, cancellations, nullity, precautionary injunctions, infringement, granting of licenses, writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal, an administrative processes relating to those rights. And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

I hereby ratify all actions previously taken on behalf of this company by the aforementioned attorneys with respect to the mentioned matters.

Done and subscribed in Wilmington, DE USA

On the 26 day of February of 2008

Signature of the person issuing the Power

Miriam A. Mecconnahey

PODER DE ABOGADO

La abajo firmada,

E.I. Du Pont de Nemours and Company
domiciliada en

1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898 US

declara por el presente que otorga a

ALVARO CORREA-ORDOÑEZ y/o
OLGA GEORGETTE OTERO y/o
RICARDO METKE y/o
JUAN PABLO CONCHA

con domicilio en la Av. 82 No. 10 – 62 Piso 6 en Bogotá D. C., Colombia, poder especial amplio y suficiente, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera autoridades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, diseños industriales, esquemas de trazado de circuitos integrados y variedades vegetales; el registro de marcas, denominaciones de origen, nombres comerciales, enseñas, lemas comerciales y nombres de dominio; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Los procesos para la protección del consumidor, competencia desleal, oposiciones, cancelaciones, nulidades, medidas cautelares, infracciones, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, y en general procesos civiles, penales, administrativos relacionados con estos derechos. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del caso, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiosos.

Igualmente, ratifico todo lo actuado hasta el momento en los mismos asuntos, por cualquiera de los mencionados apoderados en representación de ésta sociedad.

Dado y firmado en

A los días del mes de de 2008

Firma de la persona que firma el Poder

BAKER & McKENZIE

NOTARIAL CERTIFICATION

On this 26th day of February 2008, the undersigned Notary

CERTIFIES

1. That **Miriam D. Meconnahey**

   of legal age and domiciled in
   1964 Lakeview Road, Wilmington, DE 19805

   set his hand on the foregoing document.

2. That the grantor is to me personally known and that he/she has legal capacity to execute the instrument.

3. That the grantor has executed the foregoing document as

   Assistant Secretary – Patent Board

   of the judicial person **E. I. duPont de Nemours and Company**

4. That the judicial person **E. I. duPont de Nemours and Company**
   having its home office in

   1007 Market Street, Wilmington, Delaware 19898 USA

   is duly organized, has present legal existence and that the purposes for which the power of attorney is granted are within the scope of its corporate purposes.

5. That the grantor has in fact the referred to authority and that his/her representation is legal.

6. That I have based certifications 3, 4 and 5 above on the following authentic documents for such purpose exhibited to me and which I mention specifically, giving their dates and their origin or source:
   DuPont Patent Board Guidelines and Power of Attorney dated June 12, 2006.

Patricia Panariello

Patricia Panariello, Notary Public

CERTIFICACION NOTARIAL

A los días del mes de de 2008, el suscrito Notario

DA FE

1 Que

mayor y domiciliado en

suscribió de su puño y letra el documento que antecede.

2. Que conozco al otorgante y que éste tiene capacidad legal para el otorgamiento.

3 Que el otorgante ha suscrito el referido documento en su carácter de

de la persona jurídica **E. I. duPont de Nemours and Company**

4 Que la persona jurídica **E. I. duPont de Nemours and Company**
con sede en

está legalmente constituida, que tiene existencia legal actual y que el acto para el cual se otorga el poder está comprendido entre los que constituyen su objeto social.

5 Que el otorgante tiene efectivamente la representación que ostenta y que ésta es legítima.

6. Que he basado las certificaciones 3, 4 y 5 anteriores en los siguientes documentos auténticos que al efecto se me exhibieron y que menciono específicamente con expresión de sus fechas y de su origen o procedencia:

El Notario Público

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 13-040004- -00000-0000
Fecha: 2013-02-27 16:59:35 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 11

PATENTE DE INVENCIÓN ☐ MODELO DE U

- ☐ Indicación que se solicita una patente.
- ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
- ☐ Descripción de la invención
- ☐ Dibujos de ser estos pertinentes
- ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)

Completa ☐ Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCIÓN PCT ☐ MODELO DE UTILIDAD PCT ☐ Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

- ☐ Indicación que se solicita una PCT
- ☐ Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
- ☐ Dibujos de ser estos pertinentes:
- ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)

Completa ☐ Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐ (Art. 119 Decisión 486/00)

- ☐ Indicación que se solicita Diseño industrial
- ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
- ☐ Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
- ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐ Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐ (Art. 92 Decisión 486/00)

- ☐ Indicación que se solicita un esquema de trazado
- ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
- ☐ Representación gráfica de un esquema de trazado
- ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐ Incompleta ☐

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PLANILLA DE RADICACIÓN - DIGITALIZACIÓN DIARIA
RELACIÓN DE ANEXOS

Dependencia:	Fecha: ____/____/____ AAAA MM DD	Recorrido:

Tipo de Radicación: Entrada: ☐ Salida: ☐ Traslado: ☐ Convenio: ☐

Radicador:

Planilla:

ID	*No. Radicación*	*Consecutivo*	*Item*
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7	13-040004		
8			
9			
10			
11			
12			
13			
14			
15			
16			
17			

Item	*Unidad de Conservación*
1	Bolsa
2	Caja
3	Libro
4	Sobre
5	Tomo
6	Otro
Item	*Soporte Documental*
7	CD
8	Disquete
9	DVD
10	Folleto
11	Foto
12	Periódico
13	Plano
14	Publicación Periódica
15	USB
10	Otro

Observaciones:

ANEXO CD

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN
SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCIÓN PCT

(21) N° de solicitud:

22) Fecha de solicitud:

(30) Prioridad

(31) *No.*	(32) *Fecha*	(33) *País*
61/378,982	01-09-2010	US
61/416,346	23-11-2010	US
61/438,356	01-02-2011	US
61/510,137	21-07-2011	US

(51) Int Cl: A01N 43/48

(71)Solicitante(s) **E. I. du Pont de Nemours and Company**

(72) Inventor(es) LONG, Jeffrey, Keith; GREGORY, Vann; GUTTERIDGE, Steven; TAGGI, Andrew, Edmund; BEREZNAK, James, Francis

(74) Apoderado: **ALVARO CORREA ORDOÑEZ**

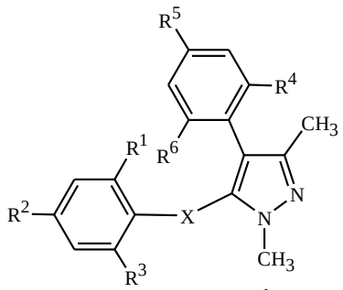
(85) Fecha limite inicio fase nacional: 01-04-2013
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT
Fecha de presentación de la solicitud: 01-09-2011
No. de solicitud PCT/US2011/050124

(87) Publicación internacional
Fecha: 08-03-2012
N° publicación: WO 2012/031061

(54) Titulo: **PIRAZOLES FUNGICIDAS Y SUS MEZCLAS**

RESUMEN:

Se describe una composición fungicida; la composición fungicida comprende (a) por lo menos un compuesto que se selecciona de los compuestos de la Fórmula **1**, *N*-óxidos, y sales de estos,



1

en donde R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 y R^6 son como se definieron en la descripción;

y (b) por lo menos un compuesto fungicida adicional.

Se describe, además, un método para controlar las enfermedades de las plantas causadas por patógenos fúngicos de las plantas; el método comprende aplicar a la planta o porción de esta, o a la semilla de la planta, una cantidad eficaz como fungicida de un compuesto de la Fórmula **1**, un *N*-óxido, o una sal de estos (por ejemplo, como un componente en la composición mencionada anteriormente. Se describe, además, una composición; la composición comprende: (a) por lo menos un compuesto que se selecciona de los compuestos de la Fórmula **1** descrita anteriormente, *N*-óxidos, y sales de estos; y al menos un compuesto o agente para controlar la plaga de invertebrados.

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
TARJETA ARCHIVO TEMATICO

PATENTE DE INVENCION ____ PCT _X_ MODELO DE UTILIDAD ____ DISEÑO INDUSTRIAL ___

(21) N° de solicitud: (22) Fecha de solicitud:

(51) Clasificación Internacional: A01N 43/48

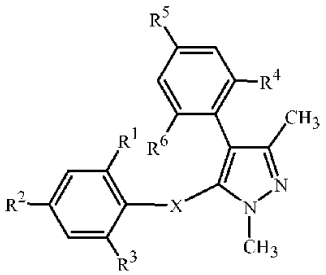
(71)Solicitante(s) **E. I. du Pont de Nemours and Company**

(72) Inventor(es): LONG, Jeffrey, Keith; GREGORY, Vann; GUTTERIDGE, Steven; TAGGI, Andrew, Edmund; BEREZNAK, James, Francis

(74) Apoderado: ALVARO CORREA ORDOÑEZ

(30) Prioridad

(31) *No. Prioridad*	(32) *Fecha*	(33) *País*
61/378,982	01-09-2010	US
61/416,346	23-11-2010	US
61/438,356	01-02-2011	US
61/510,137	21-07-2011	US



(85) Fecha límite inicio fase nacional: 01-04-2013

(86) Datos relativos a la presentación de la solic. PCT
Fecha de presentación de la solicitud: 01-09-2011
No. de solicitud: PCT/US2011/050124

(87) Publicación internacional:
Fecha: 08-03-2012
No. Publicación: WO 2012/031061

(54) Titulo: **PIRAZOLES FUNGICIDAS Y SUS MEZCLAS**

(57) Resumen: Se describe una composición fungicida; la composición fungicida comprende (a) por lo menos un compuesto que se selecciona de los compuestos de la Fórmula **1**, *N*-óxidos, y sales de estos,

CONTINUA AL RESPALDO ...

en donde R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 y R^6 son como se definieron en la descripción;

y (b) por lo menos un compuesto fungicida adicional.

Se describe, además, un método para controlar las enfermedades de las plantas causadas por patógenos fúngicos de las plantas; el método comprende aplicar a la planta o porción de esta, o a la semilla de la planta, una cantidad eficaz como fungicida de un compuesto de la Fórmula **1**, un *N*-óxido, o una sal de estos (por ejemplo, como un componente en la composición mencionada anteriormente. Se describe, además, una composición; la composición comprende: (a) por lo menos un compuesto que se selecciona de los compuestos de la Fórmula **1** descrita anteriormente, *N*-óxidos, y sales de estos; y al menos un compuesto o agente para controlar la plaga de invertebrados.

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
TARJETA ARCHIVO PROPIETARIOS

PATENTE DE INVENCION ____ PCT **X** MODELO DE UTILIDAD ____ DISEÑO INDUSTRIAL ___

(21) N° de solicitud: (22) Fecha de solicitud:

(51) Clasificación Internacional: A01N 43/48

(71)Solicitante(s): **E. I. du Pont de Nemours and Company**

(72) Inventor(es): LONG, Jeffrey, Keith; GREGORY, Vann; GUTTERIDGE, Steven; TAGGI, Andrew, Edmund; BEREZNAK, James, Francis

(30) Prioridad	(31) ***No. Prioridad***	32) ***Fecha***	(33) ***País***
	61/378,982	01-09-2010	US
	61/416,346	23-11-2010	US
	61/438,356	01-02-2011	US
	61/510,137	21-07-2011	US

(85) Fecha inicio fase nacional: 01-04-2013

(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT
Fecha de presentación de la solicitud: 01-09-2011
No. de solicitud: PCT/US2011/050124

(87) Publicación internacional
Fecha: 08-03-2012
N° publicación: WO 2012/031061

(54) Titulo: **PIRAZOLES FUNGICIDAS Y SUS MEZCLAS**

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
8 March 2012 (08.03.2012)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2012/031061 A2

(51) International Patent Classification:
A01N 43/48 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/US2011/050124

(22) International Filing Date:
1 September 2011 (01.09.2011)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:

61/378,982	1 September 2010 (01.09.2010)	US
61/416,346	23 November 2010 (23.11.2010)	US
61/438,356	1 February 2011 (01.02.2011)	US
61/510,137	21 July 2011 (21.07.2011)	US

(71) Applicant *(for all designated States except US)*: **E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY** [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, Delaware 19898 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants *(for US only)*: **LONG, Jeffrey, Keith** [US/US]; 1210 Bruce Road, Wilmington, Delaware 19803 (US). **GREGORY, Vann** [US/US]; 15 South Townview Lane, Newark, Delaware 19711 (US). **GUTTERIDGE, Steven** [US/US]; 4 Austin Road, Wilmington, Delaware 19810 (US). **TAGGI, Andrew, Edmund** [US/US]; 21 Tremont Court, Newark, Delaware 19711 (US). **BEREZNAK, James, Francis** [US/US]; 3231 Saw Mill Road, Newtown Square, Pennsylvania 19073 (US).

(74) Agent: **HILLEMANN, Craig, L.**; E. I. du Pont de Nemours and Company, Legal Patent Records Center, 4417 Lancaster Pike, Wilmington, Delaware 19805 (US).

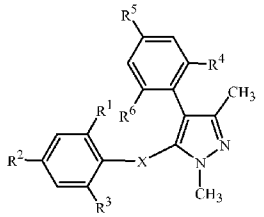
(81) Designated States *(unless otherwise indicated, for every kind of national protection available)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,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

(84) Designated States *(unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— *without international search report and to be republished upon receipt of that report (Rule 48.2(g))*

(54) Title: FUNGICIDAL PYRAZOLES AND THEIR MIXTURES



(1)

(57) Abstract: Disclosed is a fungicidal composition comprising (a) at least one compound selected from the compounds of Formula (1), *N*-oxides, and salts thereof, wherein R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 and R^6 are as defined in the disclosure; and (b) at least one additional fungicidal compound. Also disclosed is a method for controlling plant diseases caused by fungal plant pathogens comprising applying to the plant or portion thereof, or to the plant seed, a fungicidally effective amount of a compound of Formula (1), an *N*-oxide, or salt thereof (e.g., as a component in the aforesaid composition). Also disclosed is a composition comprising: (a) at least one compound selected from the compounds of Formula (1) described above, *N*-oxides, and salts thereof; and at least one invertebrate pest control compound or agent.

WO 2012/031061 A2

TITLE

FUNGICIDAL PYRAZOLES AND THEIR MIXTURES

FIELD OF THE INVENTION

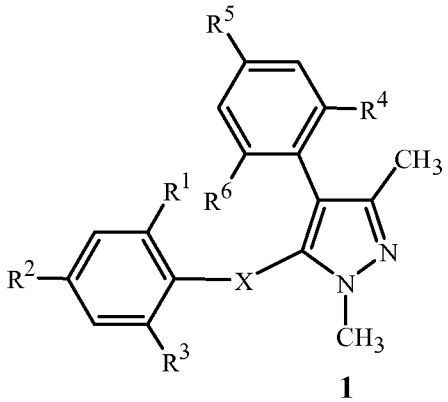
This invention relates to certain pyrazole derivatives, their *N*-oxides and salts, and to mixtures and compositions comprising such pyrazole derivatives and methods for using such pyrazole derivatives and their mixtures and compositions as fungicides.

BACKGROUND OF THE INVENTION

The control of plant diseases caused by fungal plant pathogens is extremely important in achieving high crop efficiency. Plant disease damage to ornamental, vegetable, field, cereal and fruit crops can cause significant reduction in productivity and thereby result in increased costs to the consumer. In addition to often being highly destructive, plant diseases can be difficult to control and may develop resistance to commercial fungicides. Many products are commercially available for these purposes, but the need continues for new fungicidal compounds which are more effective, less costly, less toxic, environmentally safer or have different sites of action. Besides introduction of new fungicides, combinations of fungicides are often used to facilitate disease control, to broaden spectrum of control and to retard resistance development. Furthermore, certain rare combinations of fungicides demonstrate a greater-than-additive (i.e. synergistic) effect to provide commercially important levels of plant disease control. The advantages of particular fungicide combinations are recognized in the art to vary, depending on such factors as the particular plant species and plant disease to be treated, and whether the plants are treated before or after infection with the fungal plant pathogen. Accordingly new advantageous combinations are needed to provide a variety of options to best satisfy particular plant disease control needs. Such combinations have now been discovered. JP08208620 discloses *N*-phenyl-pyrazolylamine derivatives as insecticides, herbicides and fungicides; however the fungicidal pyrazoles of the present invention and their mixtures are not disclosed in this publication.

SUMMARY OF THE INVENTION

This invention relates to a fungicidal composition (i.e. combination) comprising (a) at least one compound selected from the compounds of Formula **1** (including all stereoisomers), *N*-oxides, and salts thereof:



1

wherein

X is CHOH, O or NH;

R^1 is halogen or methyl;

R^2 is H, cyano, halogen or C_1–C_2 alkoxy;

R^3 is H, halogen or methyl;

R^4 is halogen;

R^5 is H, cyano, halogen or C_1–C_2 alkoxy; and

R^6 is H or halogen; and

(b) at least one additional fungicidal compound.

This invention also relates to a composition comprising: (a) at least one compound selected from the compounds of Formula **1** described above, *N*-oxides, and salts thereof; and at least one invertebrate pest control compound or agent.

This invention also relates to a composition comprising one of the aforesaid compositions comprising component (a) and at least one additional component selected from the group consisting of surfactants, solid diluents and liquid diluents.

This invention also relates to a method for controlling plant diseases caused by fungal plant pathogens comprising applying to the plant or portion thereof, or to the plant seed, a fungicidally effective amount of one of the aforesaid compositions.

The aforedescribed method can also be described as a method for protecting a plant or plant seed from diseases caused by fungal pathogens comprising applying a fungicidally effective amount of one of the aforesaid compositions to the plant (or portion thereof) or plant seed (directly or through the environment (e.g., growing medium) of the plant or plant seed).

This invention also relates to a compound of Formula **1** described above, or an *N*-oxide or salt thereof. This invention further relates to a fungicidal composition comprising a

compound of Formula **1**, or an *N*-oxide or salt thereof, and at least one additional component selected from the group consisting of surfactants, solid diluents and liquid diluents. This invention also further relates to a method for protecting a plant or plant seed from diseases caused by fungal pathogens comprising a fungicidally effective amount of a compound of Formula **1**, or an *N*-oxide or salt thereof, to the plant or plant seed.

DETAILS OF THE INVENTION

As used herein, the terms "comprises," "comprising," "includes," "including," "has," "having," "contains", "containing," "characterized by" or any other variation thereof, are intended to cover a non-exclusive inclusion, subject to any limitation explicitly indicated. For example, a composition, mixture, process or method that comprises a list of elements is not necessarily limited to only those elements but may include other elements not expressly listed or inherent to such composition, mixture, process or method.

The transitional phrase "consisting of" excludes any element, step, or ingredient not specified. If in the claim, such would close the claim to the inclusion of materials other than those recited except for impurities ordinarily associated therewith. When the phrase "consisting of" appears in a clause of the body of a claim, rather than immediately following the preamble, it limits only the element set forth in that clause; other elements are not excluded from the claim as a whole.

The transitional phrase "consisting essentially of" is used to define a composition or method that includes materials, steps, features, components, or elements, in addition to those literally disclosed, provided that these additional materials, steps, features, components, or elements do not materially affect the basic and novel characteristic(s) of the claimed invention. The term "consisting essentially of" occupies a middle ground between "comprising" and "consisting of".

Where applicants have defined an invention or a portion thereof with an open-ended term such as "comprising," it should be readily understood that (unless otherwise stated) the description should be interpreted to also describe such an invention using the terms "consisting essentially of" or "consisting of."

Further, unless expressly stated to the contrary, "or" refers to an inclusive or and not to an exclusive or. For example, a condition A or B is satisfied by any one of the following: A is true (or present) and B is false (or not present), A is false (or not present) and B is true (or present), and both A and B are true (or present).

Also, the indefinite articles "a" and "an" preceding an element or component of the invention are intended to be nonrestrictive regarding the number of instances (i.e. occurrences) of the element or component. Therefore "a" or "an" should be read to include one or at least one, and the singular word form of the element or component also includes the plural unless the number is obviously meant to be singular.

As referred to in the present disclosure and claims, "plant" includes members of Kingdom Plantae, particularly seed plants (Spermatopsida), at all life stages, including young plants (e.g., germinating seeds developing into seedlings) and mature, reproductive stages (e.g., plants producing flowers and seeds). Portions of plants include geotropic members typically growing beneath the surface of the growing medium (e.g., soil), such as roots, tubers, bulbs and corms, and also members growing above the growing medium, such as foliage (including stems and leaves), flowers, fruits and seeds.

As referred to herein, the term "seedling", used either alone or in a combination of words means a young plant developing from the embryo of a seed.

In the above recitations, the term "alkoxy" includes, for example, methoxy and ethoxy. The term "halogen" includes fluorine, chlorine, bromine or iodine.

The total number of carbon atoms in a substituent group is indicated by the "C_i–C_j" prefix where i and j are numbers from 1 to 2.

Compounds relevant to the compositions and methods of this invention can exist as one or more stereoisomers. The various stereoisomers include enantiomers, diastereomers, atropisomers and geometric isomers. One skilled in the art will appreciate that one stereoisomer may be more active and/or may exhibit beneficial effects when enriched relative to the other stereoisomer(s) or when separated from the other stereoisomer(s). Additionally, the skilled artisan knows how to separate, enrich, and/or to selectively prepare said stereoisomers. The compounds in the compositions of this invention may be present as a mixture of stereoisomers, individual stereoisomers or as an optically active form.

Synthetic methods for the preparation of *N*-oxides of heterocycles such as pyrazoles are very well known by one skilled in the art including the oxidation of heterocycles with peroxy acids such as peracetic and *m*-chloroperbenzoic acid (MCPBA), hydrogen peroxide, alkyl hydroperoxides such as *t*-butyl hydroperoxide, sodium perborate, and dioxiranes such as dimethyldioxirane. These methods for the preparation of *N*-oxides have been extensively described and reviewed in the literature, see for example: T. L. Gilchrist in *Comprehensive Organic Synthesis*, vol. 7, pp 748–750, S. V. Ley, Ed., Pergamon Press; M. Tisler and B. Stanovnik in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, vol. 3, pp 18–20, A. J. Boulton and A. McKillop, Eds., Pergamon Press; M. R. Grimmett and B. R. T. Keene in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, vol. 43, pp 149–161, A. R. Katritzky, Ed., Academic Press; M. Tisler and B. Stanovnik in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, vol. 9, pp 285–291, A. R. Katritzky and A. J. Boulton, Eds., Academic Press; and G. W. H. Cheeseman and E. S. G. Werstiuk in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, vol. 22, pp 390–392, A. R. Katritzky and A. J. Boulton, Eds., Academic Press.

One skilled in the art recognizes that because in the environment and under physiological conditions salts of chemical compounds are in equilibrium with their corresponding nonsalt forms, salts share the biological utility of the nonsalt forms. Thus a

wide variety of salts of the compounds of Formula **1** alone and in mixtures are useful for control of plant diseases caused by fungal plant pathogens (i.e. are agriculturally suitable). The salts of the compounds of Formula **1** include acid-addition salts with inorganic or organic acids such as hydrobromic, hydrochloric, nitric, phosphoric, sulfuric, acetic, butyric, fumaric, lactic, maleic, malonic, oxalic, propionic, salicylic, tartaric, 4-toluenesulfonic or valeric acids. Accordingly, the present invention relates to mixtures of compounds selected from Formula **1**, *N*-oxides and agriculturally suitable salts thereof.

Compounds selected from Formula **1**, stereoisomers, tautomers, *N*-oxides, and salts thereof, typically exist in more than one form, and Formula **1** thus includes all crystalline and non-crystalline forms of the compounds that Formula **1** represents. Non-crystalline forms include embodiments which are solids such as waxes and gums as well as embodiments which are liquids such as solutions and melts. Crystalline forms include embodiments which represent essentially a single crystal type and embodiments which represent a mixture of polymorphs (i.e. different crystalline types). The term "polymorph" refers to a particular crystalline form of a chemical compound that can crystallize in different crystalline forms, these forms having different arrangements and/or conformations of the molecules in the crystal lattice. Although polymorphs can have the same chemical composition, they can also differ in composition due the presence or absence of co-crystallized water or other molecules, which can be weakly or strongly bound in the lattice. Polymorphs can differ in such chemical, physical and biological properties as crystal shape, density, hardness, color, chemical stability, melting point, hygroscopicity, suspensibility, dissolution rate and biological availability. One skilled in the art will appreciate that a polymorph of a compound represented by Formula **1** can exhibit beneficial effects (e.g., suitability for preparation of useful formulations, improved biological performance) relative to another polymorph or a mixture of polymorphs of the same compound represented by Formula **1**. Preparation and isolation of a particular polymorph of a compound represented by Formula **1** can be achieved by methods known to those skilled in the art including, for example, crystallization using selected solvents and temperatures.

As described in the Summary of the Invention, an aspect of the present invention is directed at a composition comprising (a) at least one compound selected from Formula **1**, *N*-oxides, and salts thereof, with (b) at least one additional fungicidal compound. More particularly, Component (b) is selected from the group consisting of

(b1) methyl benzimidazole carbamate (MBC) fungicides;

(b2) dicarboximide fungicides;

(b3) demethylation inhibitor (DMI) fungicides;

(b4) phenylamide fungicides;

(b5) amine/morpholine fungicides;

(b6) phospholipid biosynthesis inhibitor fungicides;

(b7) carboxamide fungicides;
(b8) hydroxy(2-amino-)pyrimidine fungicides;
(b9) anilinopyrimidine fungicides;
(b10) *N*-phenyl carbamate fungicides;
(b11) quinone outside inhibitor (QoI) fungicides;
(b12) phenylpyrrole fungicides;
(b13) quinoline fungicides;
(b14) lipid peroxidation inhibitor fungicides;
(b15) melanin biosynthesis inhibitors-reductase (MBI-R) fungicides;
(b16) melanin biosynthesis inhibitors-dehydratase (MBI-D) fungicides;
(b17) hydroxyanilide fungicides;
(b18) squalene-epoxidase inhibitor fungicides;
(b19) polyoxin fungicides;
(b20) phenylurea fungicides;
(b21) quinone inside inhibitor (QiI) fungicides;
(b22) benzamide fungicides;
(b23) enopyranuronic acid antibiotic fungicides;
(b24) hexopyranosyl antibiotic fungicides;
(b25) glucopyranosyl antibiotic: protein synthesis fungicides;
(b26) glucopyranosyl antibiotic: trehalase and inositol biosynthesis fungicides;
(b27) cyanoacetamideoxime fungicides;
(b28) carbamate fungicides;
(b29) oxidative phosphorylation uncoupling fungicides;
(b30) organo tin fungicides;
(b31) carboxylic acid fungicides;
(b32) heteroaromatic fungicides;
(b33) phosphonate fungicides;
(b34) phthalamic acid fungicides;
(b35) benzotriazine fungicides;
(b36) benzene-sulfonamide fungicides;
(b37) pyridazinone fungicides;
(b38) thiophene-carboxamide fungicides;
(b39) pyrimidinamide fungicides;
(b40) carboxylic acid amide (CAA) fungicides;
(b41) tetracycline antibiotic fungicides;
(b42) thiocarbamate fungicides;
(b43) benzamide fungicides;
(b44) host plant defense induction fungicides;

(b45) multi-site contact activity fungicides;

(b46) fungicides other than fungicides of component (a) and components (b1) through (b45); and

salts of compounds of (b1) through (b46).

Of note are embodiments wherein component (b) comprises at least one fungicidal compound from each of two different groups selected from (b1) through (b46).

"Methyl benzimidazole carbamate (MBC) fungicides (b1)" (FRAC (Fungicide Resistance Action Committee) code 1) inhibit mitosis by binding to β-tubulin during microtubule assembly. Inhibition of microtubule assembly can disrupt cell division, transport within the cell and cell structure. Methyl benzimidazole carbamate fungicides include benzimidazole and thiophanate fungicides. The benzimidazoles include benomyl, carbendazim, fuberidazole and thiabendazole. The thiophanates include thiophanate and thiophanate-methyl.

"Dicarboximide fungicides (b2)" (FRAC code 2) are proposed to inhibit a lipid peroxidation in fungi through interference with NADH cytochrome c reductase. Examples include chlozolinate, iprodione, procymidone and vinclozolin.

"Demethylation inhibitor (DMI) fungicides (b3)" (FRAC code 3) inhibit C14-demethylase which plays a role in sterol production. Sterols, such as ergosterol, are needed for membrane structure and function, making them essential for the development of functional cell walls. Therefore, exposure to these fungicides result in abnormal growth and eventually death of sensitive fungi. DMI fungicides are divided between several chemical classes: azoles (including triazoles and imidazoles), pyrimidines, piperazines and pyridines. The triazoles include azaconazole, bitertanol, bromuconazole, cyproconazole, difenoconazole, diniconazole (including diniconazole-M), epoxiconazole, etaconazole, fenbuconazole, fluquinconazole, flusilazole, flutriafol, hexaconazole, imibenconazole, ipconazole, metconazole, myclobutanil, penconazole, propiconazole, prothioconazole, quinconazole, simeconazole, tebuconazole, tetraconazole, triadimefon, triadimenol, triticonazole and uniconazole. The imidazoles include clotrimazole, econazole, imazalil, isoconazole, miconazole, oxpoconazole, prochloraz, pefurazoate and triflumizole. The pyrimidines include fenarimol, nuarimol and triarimol. The piperazines include triforine. The pyridines include buthiobate and pyrifenox. Biochemical investigations have shown that all of the above mentioned fungicides are DMI fungicides as described by K. H. Kuck et al. in *Modern Selective Fungicides - Properties, Applications and Mechanisms of Action*, H. Lyr (Ed.), Gustav Fischer Verlag: New York, 1995, 205–258.

"Phenylamide fungicides (b4)" (FRAC code 4) are specific inhibitors of RNA polymerase in Oomycete fungi. Sensitive fungi exposed to these fungicides show a reduced capacity to incorporate uridine into rRNA. Growth and development in sensitive fungi is prevented by exposure to this class of fungicide. Phenylamide fungicides include

acylalanine, oxazolidinone and butyrolactone fungicides. The acylalanines include benalaxyl, benalaxyl-M, furalaxyl, metalaxyl, metalaxyl-M (also known as mefenoxam). The oxazolidinones include oxadixyl. The butyrolactones include ofurace.

"Amine/morpholine fungicides (b5)" (FRAC code 5) inhibit two target sites within the sterol biosynthetic pathway, $\Delta^8 \rightarrow \Delta^7$ isomerase and Δ^{14} reductase. Sterols, such as ergosterol, are needed for membrane structure and function, making them essential for the development of functional cell walls. Therefore, exposure to these fungicides results in abnormal growth and eventually death of sensitive fungi. Amine/morpholine fungicides (also known as non-DMI sterol biosynthesis inhibitors) include morpholine, piperidine and spiroketal-amine fungicides. The morpholines include aldimorph, dodemorph, fenpropimorph, tridemorph and trimorphamide. The piperidines include fenpropidin and piperalin. The spiroketal-amines include spiroxamine.

"Phospholipid biosynthesis inhibitor fungicides (b6)" (FRAC code 6) inhibit growth of fungi by affecting phospholipid biosynthesis. Phospholipid biosynthesis fungicides include phosphorothiolate and dithiolane fungicides. The phosphorothiolates include edifenphos, iprobenfos and pyrazophos. The dithiolanes include isoprothiolane.

"Carboxamide fungicides (b7)" (FRAC code 7) inhibit Complex II (succinate dehydrogenase) fungal respiration by disrupting a key enzyme in the Krebs Cycle (TCA cycle) named succinate dehydrogenase. Inhibiting respiration prevents the fungus from making ATP, and thus inhibits growth and reproduction. Carboxamide fungicides include benzamide, furan carboxamide, oxathiin carboxamide, thiazole carboxamide, pyrazole carboxamide and pyridine carboxamide. The benzamides include benodanil, flutolanil and mepronil. The furan carboxamides include fenfuram. The oxathiin carboxamides include carboxin and oxycarboxin. The thiazole carboxamides include thifluzamide. The pyrazole carboxamides include bixafen, furametpyr, isopyrazam, fluxapyroxad, penthiopyrad, sedaxane (*N*-[2-(1*S*,2*R*)-[1,1'-bicyclopropyl]-2-ylphenyl]-3-(difluoromethyl)-1-methyl-1*H*-pyrazole-4-carboxamide) and penflufen (*N*-[2-(1,3-dimethylbutyl)phenyl]-5-fluoro-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazole-4-carboxamide) (PCT Patent Publication WO 2003/010149). The pyridine carboxamides include boscalid.

"Hydroxy(2-amino-)pyrimidine fungicides (b8)" (FRAC code 8) inhibit nucleic acid synthesis by interfering with adenosine deaminase. Examples include bupirimate, dimethirimol and ethirimol.

"Anilinopyrimidine fungicides (b9)" (FRAC code 9) are proposed to inhibit biosynthesis of the amino acid methionine and to disrupt the secretion of hydrolytic enzymes that lyse plant cells during infection. Examples include cyprodinil, mepanipyrim and pyrimethanil.

"*N*-Phenyl carbamate fungicides (b10)" (FRAC code 10) inhibit mitosis by binding to β-tubulin and disrupting microtubule assembly. Inhibition of microtubule assembly can

disrupt cell division, transport within the cell and cell structure. Examples include diethofencarb.

"Quinone outside inhibitor (QoI) fungicides (b11)" (FRAC code 11) inhibit Complex III mitochondrial respiration in fungi by affecting ubiquinol oxidase. Oxidation of ubiquinol is blocked at the "quinone outside" (Q_o) site of the cytochrome bc_1 complex, which is located in the inner mitochondrial membrane of fungi. Inhibiting mitochondrial respiration prevents normal fungal growth and development. Quinone outside inhibitor fungicides include methoxyacrylate, methoxycarbamate, oximinoacetate, oximinoacetamide and dihydrodioxazine fungicides (collectively also known as strobilurin fungicides), and oxazolidinedione, imidazolinone and benzylcarbamate fungicides. The methoxyacrylates include azoxystrobin, enestroburin (SYP-Z071) and picoxystrobin. The methoxycarbamates include pyraclostrobin and pyrametostrobin. The oximinoacetates include kresoxim-methyl, pyraoxystrobin and trifloxystrobin. The oximinoacetamides include dimoxystrobin, metominostrobin, orysastrobin and α-(methoxyimino)-*N*-methyl-2-[[[1-[3-(trifluoro-methyl)phenyl]ethoxy]imino]methyl]benzeneacetamide. The dihydrodioxazines include fluoxastrobin. The oxazolidinediones include famoxadone. The imidazolinones include fenamidone. The benzylcarbamates include pyribencarb.

"Phenylpyrrole fungicides (b12)" (FRAC code 12) inhibit a MAP protein kinase associated with osmotic signal transduction in fungi. Fenpiclonil and fludioxonil are examples of this fungicide class.

"Quinoline fungicides (b13)" (FRAC code 13) are proposed to inhibit signal transduction by affecting G-proteins in early cell signaling. They have been shown to interfere with germination and/or appressorium formation in fungi that cause powdery mildew diseases. Quinoxyfen is an example of this class of fungicide.

"Lipid peroxidation inhibitor fungicides (b14)" (FRAC code 14) are proposed to inhibit lipid peroxidation which affects membrane synthesis in fungi. Members of this class, such as etridiazole, may also affect other biological processes such as respiration and melanin biosynthesis. Lipid peroxidation fungicides include aromatic carbon and 1,2,4-thiadiazole fungicides. The aromatic carbons include biphenyl, chloroneb, dicloran, quintozene, tecnazene and tolclofos-methyl. The 1,2,4-thiadiazoles include etridiazole.

"Melanin biosynthesis inhibitors-reductase (MBI-R) fungicides (b15)" (FRAC code 16.1) inhibit the naphthal reduction step in melanin biosynthesis. Melanin is required for host plant infection by some fungi. Melanin biosynthesis inhibitors-reductase fungicides include isobenzofuranone, pyrroloquinolinone and triazolobenzothiazole fungicides. The isobenzofuranones include fthalide. The pyrroloquinolinones include pyroquilon. The triazolobenzothiazoles include tricyclazole.

"Melanin biosynthesis inhibitors-dehydratase (MBI-D) fungicides (b16)" (FRAC code 16.2) inhibit scytalone dehydratase in melanin biosynthesis. Melanin in required for host

plant infection by some fungi. Melanin biosynthesis inhibitors-dehydratase fungicides include cyclopropanecarboxamide, carboxamide and propionamide fungicides. The cyclopropanecarboxamides include carpropamid. The carboxamides include diclocymet. The propionamides include fenoxanil.

"Hydroxyanilide fungicides (b17)" (FRAC code 17) inhibit C4-demethylase which plays a role in sterol production. Examples include fenhexamid.

"Squalene-epoxidase inhibitor fungicides (b18)" (FRAC code 18) inhibit squalene-epoxidase in ergosterol biosynthesis pathway. Sterols such as ergosterol are needed for membrane structure and function, making them essential for the development of functional cell walls. Therefore exposure to these fungicides result in abnormal growth and eventually death of sensitive fungi. Squalene-epoxidase inhibitor fungicides include thiocarbamate and allylamine fungicides. The thiocarbamates include pyributicarb. The allylamines include naftifine and terbinafine.

"Polyoxin fungicides (b19)" (FRAC code 19) inhibit chitin synthase. Examples include polyoxin.

"Phenylurea fungicides (b20)" (FRAC code 20) are proposed to affect cell division. Examples include pencycuron.

"Quinone inside inhibitor (QiI) fungicides (b21)" (FRAC code 21) inhibit Complex III mitochondrial respiration in fungi by affecting ubiquinol reductase. Reduction of ubiquinol is blocked at the "quinone inside" (Q_i) site of the cytochrome bc_1 complex, which is located in the inner mitochondrial membrane of fungi. Inhibiting mitochondrial respiration prevents normal fungal growth and development. Quinone inside inhibitor fungicides include cyanoimidazole and sulfamoyltriazole fungicides. The cyanoimidazoles include cyazofamid. The sulfamoyltriazoles include amisulbrom.

"Benzamide fungicides (b22)" (FRAC code 22) inhibit mitosis by binding to β-tubulin and disrupting microtubule assembly. Inhibition of microtubule assembly can disrupt cell division, transport within the cell and cell structure. Examples include zoxamide.

"Enopyranuronic acid antibiotic fungicides (b23)" (FRAC code 23) inhibit growth of fungi by affecting protein biosynthesis. Examples include blasticidin-S.

"Hexopyranosyl antibiotic fungicides (b24)" (FRAC code 24) inhibit growth of fungi by affecting protein biosynthesis. Examples include kasugamycin.

"Glucopyranosyl antibiotic: protein synthesis fungicides (b25)" (FRAC code 25) inhibit growth of fungi by affecting protein biosynthesis. Examples include streptomycin.

"Glucopyranosyl antibiotic: trehalase and inositol biosynthesis fungicides (b26)" (FRAC code 26) inhibit trehalase in inositol biosynthesis pathway. Examples include validamycin.

"Cyanoacetamideoxime fungicides (b27) (FRAC code 27) include cymoxanil.

"Carbamate fungicides (b28)" (FRAC code 28) are considered multi-site inhibitors of fungal growth. They are proposed to interfere with the synthesis of fatty acids in cell membranes, which then disrupts cell membrane permeability. Propamacarb, iodocarb, and prothiocarb are examples of this fungicide class.

"Oxidative phosphorylation uncoupling fungicides (b29)" (FRAC code 29) inhibit fungal respiration by uncoupling oxidative phosphorylation. Inhibiting respiration prevents normal fungal growth and development. This class includes 2,6-dinitroanilines such as fluazinam, pyrimidonehydrazones such as ferimzone and dinitrophenyl crotonates such as dinocap, meptyldinocap and binapacryl.

"Organo tin fungicides (b30)" (FRAC code 30) inhibit adenosine triphosphate (ATP) synthase in oxidative phosphorylation pathway. Examples include fentin acetate, fentin chloride and fentin hydroxide.

"Carboxylic acid fungicides (b31)" (FRAC code 31) inhibit growth of fungi by affecting deoxyribonucleic acid (DNA) topoisomerase type II (gyrase). Examples include oxolinic acid.

"Heteroaromatic fungicides (b32)" (FRAC code 32) are proposed to affect DNA/ribonucleic acid (RNA) synthesis. Heteroaromatic fungicides include isoxazole and isothiazolone fungicides. The isoxazoles include hymexazole and the isothiazolones include octhilinone.

"Phosphonate fungicides (b33)" (FRAC code 33) include phosphorous acid and its various salts, including fosetyl-aluminum.

"Phthalamic acid fungicides (b34)" (FRAC code 34) include teclofthalam.

"Benzotriazine fungicides (b35)" (FRAC code 35) include triazoxide.

"Benzene-sulfonamide fungicides (b36)" (FRAC code 36) include flusulfamide.

"Pyridazinone fungicides (b37)" (FRAC code 37) include diclomezine.

"Thiophene-carboxamide fungicides (b38)" (FRAC code 38) are proposed to affect ATP production. Examples include silthiofam.

"Pyrimidinamide fungicides (b39)" (FRAC code 39) inhibit growth of fungi by affecting phospholipid biosynthesis and include diflumetorim.

"Carboxylic acid amide (CAA) fungicides (b40)" (FRAC code 40) are proposed to inhibit phospholipid biosynthesis and cell wall deposition. Inhibition of these processes prevents growth and leads to death of the target fungus. Carboxylic acid amide fungicides include cinnamic acid amide, valinamide carbamate and mandelic acid amide fungicides. The cinnamic acid amides include dimethomorph and flumorph. The valinamide carbamates include benthiavalicarb, benthiavalicarb-isopropyl, iprovalicarb and valifenalate (valiphenal). The mandelic acid amides include mandipropamid, *N*-[2-[4-[[3-(4-chlorophenyl)-2-propyn-1-yl]oxy]-3-methoxyphenyl]ethyl]-3-methyl-2-[(methylsulfonyl)-

amino]butanamide and *N*-[2-[4-[[3-(4-chlorophenyl)-2-propyn-1-yl]oxy]-3-methoxyphenyl]-ethyl]-3-methyl-2-[(ethylsulfonyl)amino]butanamide.

"Tetracycline antibiotic fungicides (b41)" (FRAC code 41) inhibit growth of fungi by affecting complex 1 nicotinamide adenine dinucleotide (NADH) oxidoreductase. Examples include oxytetracycline.

"Thiocarbamate fungicides (b42)" (FRAC code 42) include methasulfocarb.

"Benzamide fungicides (b43)" (FRAC code 43) inhibit growth of fungi by delocalization of spectrin-like proteins. Examples include acylpicolide fungicides such as fluopicolide and fluopyram.

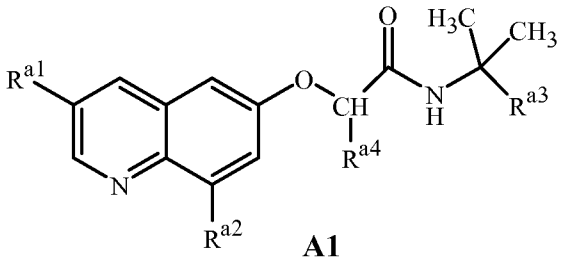
"Host plant defense induction fungicides (b44)" (FRAC code P) induce host plant defense mechanisms. Host plant defense induction fungicides include benzo-thiadiazole, benzisothiazole and thiadiazole-carboxamide fungicides. The benzo-thiadiazoles include acibenzolar-*S*-methyl. The benzisothiazoles include probenazole. The thiadiazole-carboxamides include tiadinil and isotianil.

"Multi-site contact fungicides (b45)" inhibit fungal growth through multiple sites of action and have contact/preventive activity. This class of fungicides includes: "copper fungicides (b45.1) (FRAC code M1)", "sulfur fungicides (b45.2) (FRAC code M2)", "dithiocarbamate fungicides (b45.3) (FRAC code M3)", "phthalimide fungicides (b45.4) (FRAC code M4)", "chloronitrile fungicides (b45.5) (FRAC code M5)", "sulfamide fungicides (b45.6) (FRAC code M6)", "guanidine fungicides (b45.7) (FRAC code M7)" "triazine fungicides (b45.8) (FRAC code M8)" and "quinone fungicides (b45.9) (FRAC code M9)". "Copper fungicides" are inorganic compounds containing copper, typically in the copper(II) oxidation state; examples include copper oxychloride, copper sulfate and copper hydroxide, including compositions such as Bordeaux mixture (tribasic copper sulfate). "Sulfur fungicides" are inorganic chemicals containing rings or chains of sulfur atoms; examples include elemental sulfur. "Dithiocarbamate fungicides" contain a dithiocarbamate molecular moiety; examples include mancozeb, metiram, propineb, ferbam, maneb, thiram, zineb and ziram. "Phthalimide fungicides" contain a phthalimide molecular moiety; examples include folpet, captan and captafol. "Chloronitrile fungicides" contain an aromatic ring substituted with chloro and cyano; examples include chlorothalonil. "Sulfamide fungicides" include dichlofluanid and tolylfluanid. "Guanidine fungicides" include dodine, guazatine and iminoctadine. "Triazine fungicides" include anilazine. "Quinone fungicides" include dithianon.

"Fungicides other than fungicides of component (a) and components (b1) through (b45); (b46)" include certain fungicides whose mode of action may be unknown. These include: (b46.1) "thiazole carboxamide fungicides" (FRAC code U5), (b46.2) "phenyl-acetamide fungicides" (FRAC code U6), (b46.3) "quinazolinone fungicides" (FRAC code U7), (b46.4) "benzophenone fungicides" (FRAC code U8) and (b46.5)

"triazolopyrimidylamine fungicides" (FRAC code 45). The thiazole carboxamides include ethaboxam. The phenyl-acetamides include cyflufenamid and *N*-[[(cyclopropyl-methoxy)amino][6-(difluoromethoxy)-2,3-difluorophenyl]-methylene]benzeneacetamide. The quinazolinones include proquinazid and 2-butoxy-6-iodo-3-propyl-4*H*-1-benzopyran-4-one. The benzophenones include metrafenone and pyriofenone. The triazolopyrimidylamines include ametoctradin and are believed to inhibit Complex III mitochondrial respiration by binding to an unelucidated site on ubiquinone-cytochrome bc1 reductase. The (b46) class also includes bethoxazin, neo-asozin (ferric methanearsonate), fenpyrazamine, pyrrolnitrin, quinomethionate, tebufloquin, 2-[[2-fluoro-5-(trifluoromethyl)phenyl]thio]-2-[3-(2-methoxyphenyl)-2-thiazolidinylidene]acetonitrile, 3-[5-(4-chlorophenyl)-2,3-dimethyl-3-isoxazolidinyl]pyridine, 4-fluorophenyl *N*-[1-[[[1-(4-cyanophenyl)ethyl]sulfonyl]methyl]propyl]carbamate, 5-chloro-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-7-(4-methylpiperidin-1-yl)[1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pyrimidine, *N*-(4-chloro-2-nitrophenyl)-*N*-ethyl-4-methylbenzenesulfonamide, *N*'-[4-[4-chloro-3-(trifluoromethyl)phenoxy]-2,5-dimethylphenyl]-*N*-ethyl-*N*-methylmethanimidamide and 1-[(2-propenylthio)carbonyl]-2-(1-methylethyl)-4-(2-methylphenyl)-5-amino-1*H*-pyrazol-3-one.

"Fungicides other than fungicides of component (a) and components (b1) through (b45); (b46)" also include (b46.5) 6-quinolinyloxyacetamide compounds of Formula **A1** and salts thereof



A1

wherein

R^{a1} is halogen, C_1–C_4 alkoxy or C_1–C_4 alkynyl;

R^{a2} is H, halogen or C_1–C_4 alkyl;

R^{a3} is C_1–C_{12} alkyl, C_1–C_{12} haloalkyl, C_1–C_{12} alkoxy, C_2–C_{12} alkoxyalkyl, C_2–C_{12} alkenyl, C_2–C_{12} alkynyl, C_4–C_{12} alkoxyalkenyl, C_4–C_{12} alkoxyalkynyl, C_1–C_{12} alkylthio or C_2–C_{12} alkylthioalkyl;

R^{a4} is methyl or Y^{a1}-R^{a5};

R^{a5} is C_1–C_2 alkyl; and

Y^{a1} is CH_2, O or S.

Compounds of Formula **A1**, their use as fungicides and methods of preparation are generally known; see, for example, PCT Patent Publications WO 2004/047538, WO 2004/108663, WO 2006/058699, WO 2006/058700, WO 2008/110355, WO 2009/030469, WO 2009/049716 and WO 2009/087098. Examples of compounds of Formula **A1** include:

2-[(3-bromo-6-quinolinyl)oxy]-*N*-(1,1-dimethyl-2-butyn-1-yl)-2-(methylthio)acetamide, 2-[(3-ethynyl-6-quinolinyl)oxy]-*N*-[1-(hydroxymethyl)-1-methyl-2-propyn-1-yl]-2-(methylthio)acetamide, *N*-(1,1-dimethyl-2-butyn-1-yl)-2-[(3-ethynyl-6-quinolinyl)oxy]-2-(methylthio)acetamide, 2-[(3-bromo-8-methyl-6-quinolinyl)oxy]-*N*-(1,1-dimethyl-2-propyn-1-yl)-2-(methylthio)acetamide and 2-[(3-bromo-6-quinolinyl)oxy]-*N*-(1,1-dimethylethyl)-butanamide.

"Fungicides other than fungicides of component (a) and components (b1) through (b45); (b46)" also include (b46.6) *N'*-[4-[[3-[(4-chlorophenyl)methyl]-1,2,4-thiadiazol-5-yl]oxy]-2,5-dimethylphenyl]-*N*-ethyl-*N*-methylmethanimidamide, which is believed to inhibit C24-methyl transferase involved in biosynthesis of sterols.

In the embodiments of the present invention, including those described below, reference to Formula **1** includes *N*-oxides and salts thereof unless otherwise indicated, and reference to "a compound of Formula **1**" includes the definitions of substituents specified in the Summary of the Invention unless further defined in the Embodiments.

Embodiment 1. The composition comprising components (a) and (b) described in the Summary of the Invention wherein in Formula **1**, X is CHOH or NH.

Embodiment 2. The composition of Embodiment 1 wherein X is CHOH.

Embodiment 3. The composition of Embodiment 1 wherein X is NH.

Embodiment 4. The composition comprising components (a) and (b) described in the Summary of the Invention or any one of Embodiments 1 through 3 wherein in Formula **1**, R^1 is halogen.

Embodiment 5. The composition of Embodiment 4 wherein R^1 is F, Cl or Br.

Embodiment 6. The composition of Embodiment 5 wherein R^1 is Cl or Br.

Embodiment 7. The composition comprising components (a) and (b) described in the Summary of the Invention or any one of Embodiments 1 through 6 wherein in Formula **1**, R^2 is H, cyano, F, Cl, Br or C_1–C_2 alkoxy.

Embodiment 8. The composition of Embodiment 7 wherein R^2 is H, cyano, F, Cl, Br or methoxy.

Embodiment 9. The composition of Embodiment 8 wherein R^2 is cyano, F, Cl or methoxy.

Embodiment 10. The composition of Embodiment 9 wherein R^2 is F or Cl.

Embodiment 11. The composition of Embodiment 8 wherein R^2 is H.

Embodiment 12. The composition comprising components (a) and (b) described in the Summary of the Invention or any one of Embodiments 1 through 11 wherein in Formula **1**, R^3 is H or halogen.

Embodiment 13. The composition of Embodiment 12 wherein R^3 is H, F, Cl or Br.

Embodiment 14. The composition of Embodiment 13 wherein R^3 is H, F or Cl.

Embodiment 15. The composition of Embodiment 14 wherein R^3 is H or F.

Embodiment 16. The composition comprising components (a) and (b) described in the Summary of the Invention or any one of Embodiments 1 through 11 wherein in Formula **1**, R^3 is halogen or methyl.

Embodiment 17. The composition of Embodiment 16 wherein R^3 is halogen.

Embodiment 18. The composition of Embodiment 17 wherein R^3 is F, Cl or Br.

Embodiment 19. The composition of Embodiment 14 or 18 wherein R^3 is F or Cl.

Embodiment 20. The composition of Embodiment 15 or 19 wherein R^3 is F.

Embodiment 21. The composition comprising components (a) and (b) described in the Summary of the Invention or any one of Embodiments 1 through 20 wherein in Formula **1**, R^4 is F, Cl or Br.

Embodiment 22. The composition of Embodiment 21 wherein R^4 is Cl or Br.

Embodiment 23. The composition comprising components (a) and (b) described in the Summary of the Invention or any one of Embodiments 1 through 22 wherein in Formula **1**, R^5 is H, cyano, F, Cl, Br or C_1–C_2 alkoxy.

Embodiment 24. The composition of Embodiment 23 wherein R^5 is H, cyano, F, Cl or methoxy.

Embodiment 25. The composition of Embodiment 24 wherein R^5 is cyano, F, Cl or methoxy.

Embodiment 26. The composition of Embodiment 25 wherein R^5 is cyano or F.

Embodiment 27. The composition of Embodiment 26 wherein R^5 is cyano.

Embodiment 28. The composition of Embodiment 26 wherein R^5 is F.

Embodiment 29. The composition comprising components (a) and (b) described in the Summary of the Invention or any one of Embodiments 1 through 28 wherein in Formula **1**, R^6 is H, F, Cl or Br.

Embodiment 30. The composition of Embodiment 29 wherein R^6 is H or F.

Embodiment 31. The composition of Embodiment 30 wherein R^6 is H.

Embodiment 32. The composition comprising components (a) and (b) described in the Summary of the Invention or any one of Embodiments 1 through 31 wherein in Formula **1**, at most, only one of R^2 and R^3 is H (i.e. only one of R^2 and R^3 is H, or neither R^2 nor R^3 is H).

Embodiment 33. The composition of Embodiment 32 wherein R^3 is H (and R^2 is other than H).

Embodiment 34. The composition of Embodiment 32 wherein R^2 is H (and R^3 is other than H).

Embodiment 35. The composition of Embodiment 32 wherein both R^2 and R^3 are other than H.

Embodiment 36. The composition comprising components (a) and (b) described in the Summary of the Invention or any one of Embodiments 1 through 35 wherein in

Formula **1**, at most, only one of R^5 and R^6 is H (i.e. only one of R^5 and R^6 is H, or neither R^5 nor R^6 is H).

Embodiment 37. The composition of Embodiment 36 wherein R^6 is H (and R^5 is other than H).

Embodiment 38. The composition of Embodiment 36 wherein R^5 is H (and R^6 is other than H).

Embodiment 39. The composition of Embodiment 36 wherein both R^5 and R^6 are other than H.

Embodiment 40. The composition comprising components (a) and (b) described in the Summary of the Invention or any one of Embodiments 1 through 39 wherein in Formula **1**, at most, only two of R^2, R^3, R^4 and R^6 are H.

Embodiment 41. The composition of Embodiment 40 wherein two of R^2, R^3, R^4 and R^6 are H.

Embodiment 42. The composition of Embodiment 40 wherein, at most, only one of R^2, R^3, R^4 and R^6 is H.

Embodiment 43. The composition of Embodiment 42 wherein one of R^2, R^3, R^4 and R^6 is H.

Embodiment 44. The composition comprising components (a) and (b) described in the Summary of the Invention or any one of Embodiments 1 through 43 wherein component (a) does not comprise an *N*-oxide of a compound of Formula **1**.

Embodiment 45. The composition comprising components (a) and (b) described in the Summary of the Invention or any one of Embodiments 1 through 44 wherein component (a) comprises a compound selected from the group consisting of
N,4-bis(2-chloro-4-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 47),
N-(2-bromo-4,6-difluorophenyl)-4-(2,4-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 143),
N-(2-bromo-4,6-difluorophenyl)-4-(2-bromo-4-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 195),
N-(2-bromo-4,6-difluorophenyl)-4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 144),
N-(4-chloro-2,6-difluorophenyl)-4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazole-5-amine (Compound 81),
4-[5-[(4-chloro-2-fluorophenyl)amino]-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-4-yl]-3,5-difluorobenzonitrile (Compound 40),
N-(2-chloro-4,6-difluorophenyl)-4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 82),

4-[5-[(2-chloro-4,6-difluorophenyl)amino]-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-4-yl]-3-fluorobenzonitrile (Compound 238),
4-[[4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-yl]oxy]-3,5-difluorobenzonitrile (Compound 13),
4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-*N*-(2,4-dichloro-6-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 136),
4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-*N*-(2,6-difluoro-4-methoxyphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 3),
4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-α-(2,4-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazole-5-methanol (Compound 122),
N-(2,4-dichloro-6-fluorophenyl)-4-(2,4-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 161),
4-(2,4-dichlorophenyl)-*N*-(2,4-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 17),
4-(2,6-difluoro-4-methoxyphenyl)-1,3-dimethyl-*N*-(2,4,6-trifluorophenyl)-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 7),
4-[[1,3-dimethyl-4-(2,4,6-trifluorophenyl)-1*H*-pyrazol-5-yl]oxy]-3,5-difluorobenzonitrile (Compound 8),
4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-*N*-(2-chloro-6-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 239),
4-(2-bromo-4-fluorophenyl)-*N*-(2-chloro-6-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5 amine (Compound 240),
N-(2-bromo-6-fluorophenyl)-4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 241),
4-(2-bromo-4-fluorophenyl)-*N*-(2-bromo-6-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-*1H*-pyrazol-5-amine (Compound 244),
N-(2-bromo-6-fluorophenyl)-4-(2,4-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 245),
N-(2-bromo-6-fluorophenyl)-4-(2,6-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 247),
4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-*N*-(2-fluoro-6-methylphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 252),
4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-*N*-(2-chloro-6-methylphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 253),
N-(2-bromo-6-methylphenyl)-4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 254),
N-(2-chloro-6-methylphenyl)-4-(2-fluoro-4-methoxyphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 257),

N-(2-bromo-6-methylphenyl)-4-(2-fluoro-4-methoxyphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 258),
4-(2-fluoro-4-methoxyphenyl)-*N*-(2-fluoro-6-methylphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 259),
N-(2-chloro-6-fluorophenyl)-4-(2-fluoro-4-methoxyphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 260),
N-(2-bromo-6-fluorophenyl)-4-(2-fluoro-4-methoxyphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 261),
4-(2-chloro-4-methoxyphenyl)-*N*-(2-chloro-6-methylphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 262),
N-(2-bromo-6-methylphenyl)-4-(2-chloro-4-methoxyphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 263),
N-(2-bromo-6-methylphenyl)-4-(2-chloro-4-methoxyphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 264),
N-(2-bromo-6-methylphenyl)-4-(2,4-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 265),
4-(2-bromo-4-fluoropheny)-*N*-(2-bromo-6-methylphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 266),
4-(2-bromo-4-fluorophenyl)-*N*-(2-fluoro-6-methylphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 267),
4-(2,4-difluorophenyl)-*N*-(2-fluoro-6-methylphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 268),
N-(2-chloro-6-methylphenyl)-4-(2,4-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 269),
4-(2,4-difluorophenyl)-*N*-(2,6-dimethylphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 270),
4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-*N*-(2,6-dimethylphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 271),
N-(2-bromo-6-fluorophenyl)-4-(2-chloro-4-methoxyphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 273),
N-(2-chloro-6-fluorophenyl)-4-(2,4-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 275), and
4-(2-bromo-4-fluorophenyl)-*N*-(2-chloro-6-methylphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 276).

(to the extent that the compounds of the group are within the scope of the parent Embodiment).

Embodiment 46. The composition of Embodiment 45 wherein component (a) comprises a compound selected from the group consisting of Compounds 3, 7, 8, 13, 17, 40, 47, 81, 82, 122, 136, 143, 144, 161, 195, 238, 239, 240 and 241.

Embodiment 47. The composition of Embodiment 46 wherein component (a) comprises a compound selected from the group consisting of Compounds 3, 7, 8, 13, 17, 40, 47, 81, 82, 122, 136, 143, 144, 161, 195 and 238.

Embodiment 48. The composition of Embodiment 45 wherein component (a) comprises a compound selected from the group consisting of Compounds 239, 240, 241, 244, 245, 247, 252, 253, 254, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 273, 275 and 276.

Embodiment 49. The composition of Embodiment 48 wherein component (a) comprises a compound selected from the group consisting of Compounds 239, 240 and 241.

Embodiment 50. The composition of Embodiment 45 wherein component (a) comprises a compound selected from the group consisting of Compound 195 and Compound 238.

Embodiment 51. The composition comprising components (a) and (b) described in the Summary of the Invention or any one of Embodiments 1 through 50, provided that when component (a) consists of a compound selected from the group consisting of

4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-*N*-(2,4,6-trifluorophenyl)-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 4),

4-(2,6-difluoro-4-methoxyphenyl)-*N*-(2,4-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 6),

4-(2,6-difluoro-4-methoxyphenyl)-1,3-dimethyl-*N*-(2,4,6-trifluorophenyl)-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 7),

4-(2,4-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-*N*-(2,4,6-trifluorophenyl)-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 11),

4-[[4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-yl]oxy]-3,5-difluorobenzonitrile (Compound 13),

4-[[4-(2,6-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-yl]oxy]-3-fluorobenzonitrile (Compound 130),

4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-*N*-(2,6-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 46),

4-[[4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-yl]oxy]-3-fluorobenzonitrile (Compound 33),

3-chloro-4-[[4-(2,6-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-yl]oxy]benzonitrile (Compound 127),

4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-α-(2,4-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazole-5-methanol (Compound 122),
N,4-bis(2-chloro-4-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 47),
N-(2-chloro-4-fluorophenyl)-4-(2-chloro-6-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 58),
N-(2-chloro-4,6-difluorophenyl)-4-(2,6-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 86),
N-(2-chloro-4,6-difluorophenyl)-4-(2,4-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 117),
N-(4-chloro-2,6-difluorophenyl)-4-(2,6-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 121),
N-(4-chloro-2,6-difluorophenyl)-4-(2,4-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 126),
3-chloro-4-[[4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-yl]oxy]benzonitrile (Compound 37),
4-[[4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-yl]amino]-3,5-difluorobenzonitrile (Compound 25),
N-(2-chloro-4-fluorophenyl)-4-(2,6-difluoro-4-methoxyphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 23),
α,4-bis(2-chloro-4-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazole-5-methanol (Compound 123),
N-(4-chloro-2,6-difluorophenyl)-4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazole-5-amine (Compound 81),
N-(2-chloro-4,6-difluorophenyl)-4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 82),
N-(2,6-dichloro-4-fluorophenyl)-4-(2,4-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 137),
3-chloro-4-[5-[(2-chloro-4,6-difluorophenyl)amino]-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-4-yl]benzonitrile (Compound 108),
3-chloro-4-[5-[(4-chloro-2,6-difluorophenyl)amino]-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-4-yl]benzonitrile (Compound 111),
N-(2-bromo-4-fluorophenyl)-4-(2,4-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 118),
4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-*N*-(2,4-dichloro-6-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 136),
4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-*N*-(2,6-dichloro-4-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 138),

4-[[4-(2-bromo-4-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-yl]oxy]-3-fluorobenzonitrile (Compound 79),
N-(2-bromo-4-fluorophenyl)-4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 73),
4-(2-bromo-4-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-*N*-(2,4,6-trifluorophenyl)-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 74),
N-(4-bromo-2,6-difluorophenyl)-4-(2,4-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 133),
4-[[4-(2-bromo-4-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-yl]oxy]-3,5-difluorobenzonitrile (Compound 65),
4-(2-bromo-4-fluorophenyl)-*N*-(2-chloro-4,6-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 84),
4-(2-bromo-4-fluorophenyl)-*N*-(4-chloro-2,6-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 129),
N-(4-bromo-2,6-difluorophenyl)-4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 134),
3-bromo-4-[[4-(2,4-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-yl]oxy]benzonitrile (Compound 139),
3-chloro-4-[[4-(2,4-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-yl]oxy]benzonitrile (Compound 140),
N-(2,4-dichloro-6-fluorophenyl)-4-(2,4-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 141),
N-(2,6-dichloro-4-fluorophenyl)-4-(2,6-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 142),
N-(2-bromo-4,6-difluorophenyl)-4-(2,4-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 143),
N-(2-bromo-4,6-difluorophenyl)-4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 144),
N-(4-bromo-2,6-difluorophenyl)-4-(2,6-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 145),
N-(2-bromo-4,6-difluorophenyl)-4-(2,6-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 146),
N-(2-bromo-4,6-difluorophenyl)-4-(2-chloro-6-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 147),
α-(4-chloro-2,6-difluorophenyl)-4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazole-5-methanol (Compound 148),
4-[5-[(2-chloro-4,6-difluorophenyl)amino]-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-4-yl]-3-fluorobenzonitrile (Compound 238),

4-[5-[(4-chloro-2,6-difluorophenyl)amino]-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-4-yl]-3-fluorobenzonitrile (Compound 150),
α-(2-chloro-4,6-difluorophenyl)-4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazole-5-methanol (Compound 151),
α-(2-bromo-4-fluorophenyl)-4-(2,4-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazole-5-methanol (Compound 152), and
α-(2-bromo-4-fluorophenyl)-4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazole-5-methanol (Compound 153),
then component (b) comprises at least two fungicidal compounds, and

(1) when component (b) consists of a binary combination of two fungicidal compounds, wherein one of the fungicidal compounds is cyproconazole, difenconazole, epoxiconazole, metconazole, myclobutanil, prothioconazole or tebuconazole then the other fungicidal compound is other than azoxystrobin, bixafen, boscalid, cyflufenamid, fluopyram, isopyrazam, kresoxim-methyl, metrafenone, penthiopyrad, picoxystrobin, proquinazid, pyraclostrobin, quinoxyfen, sedaxane or trifloxystrobin, and

(2) when component (b) consists as a ternary combination of three fungicidal compounds, wherein one of the fungicidal compounds is cyproconazole, difenconazole, epoxiconazole, metconazole, myclobutanil, prothioconazole or tebuconazole, and another of the fungicidal compounds is picoxystrobin or trifloxystrobin, then the third fungicidal compound is other than proquinazid.

Embodiments of this invention, including Embodiments 1–51 above as well as any other embodiments described herein, can be combined in any manner, and the descriptions of variables in the embodiments pertain not only to the compositions comprising compounds of Formula **1** with at least one other fungicidal compound but also to compositions comprising compounds of Formula **1** with at least one invertebrate pest control compound or agent, and also to the compounds of Formula **1** and their compositions, and also to the starting compounds and intermediate compounds useful for preparing the compounds of Formula **1**. In addition, embodiments of this invention, including Embodiments 1–51 above as well as any other embodiments described herein, and any combination thereof, pertain to the methods of the present invention. Therefore of note as a further embodiment is the composition disclosed above comprising (a) at least one compound selected from the compounds of Formula **1** described above, *N*-oxides, and salts thereof; and at least one invertebrate pest control compound or agent, provided that when component (a) is consists of a compound selected from the group listed in Embodiment 51, then the composition comprises at least two invertebrate pest control compounds or agents, or at least one

additional fungicidal compound (i.e. fungicidal compound in addition to the Formula **1** compound).

Combinations of Embodiments 1–51 are illustrated by:

Embodiment A1. The composition comprising components (a) and (b) described in the Summary of the Invention wherein component (a) comprises a compound of Formula **1** or salt thereof, wherein in Formula **1**,

at most, only one of R^2 and R^3 is H; and

at most, only one of R^5 and R^6 is H.

Embodiment A2. The composition of Embodiment A1 wherein in Formula **1**,

R^1 is F, Cl or Br;

R^2 is H, cyano, F, Cl, Br or methoxy;

R^3 is H, F or Cl;

R^4 is F, Cl or Br;

R^5 is H, cyano, F, Cl or methoxy; and

R^6 is H or F.

Embodiment A3. The composition of Embodiment A2 wherein in Formula **1**,

R^3 is H or F; and

R^5 is cyano, F, Cl or methoxy.

Embodiment A4. The composition of Embodiment A3 wherein component (a) comprises a compound selected from the group consisting of: Compound 3, Compound 7, Compound 8, Compound 13, Compound 17, Compound 40, Compound 47, Compound 81, Compound 82, Compound 122, Compound 136, Compound 143, Compound 144, Compound 161, Compound 195, Compound 238, Compound 239, Compound 240 and Compound 241.

Embodiment A5. The composition of Embodiment A4 wherein component (a) comprises a compound selected from the group consisting of: Compound 3, Compound 7, Compound 8, Compound 13, Compound 17, Compound 40, Compound 47, Compound 81, Compound 82, Compound 122, Compound 136, Compound 143, Compound 144, Compound 161, Compound 195 and Compound 238.

Embodiment A6. The composition comprising components (a) and (b) described in the Summary of the Invention wherein component (a) comprises a compound of Formula **1** or salt thereof, wherein in Formula **1**,

X is NH;

R^1 is halogen or methyl;

R^2 is H;

R^3 is halogen or methyl;

R^4 is halogen;

R^5 is H, cyano, halogen or C_1–C_2 alkoxy; and

R^6 is H or halogen;

provided that when R^1 is F, then R^3 is Cl, and when R^1 is Cl, then R^3 is F.

Embodiment A7. The composition of Embodiment A6 wherein in Formula **1**,

R^3 is F or Cl.

Embodiment A8. The composition of Embodiment A7 wherein in Formula **1**,

R^1 is Cl or Br; and

R^3 is F.

Embodiment A9. The composition of any one of Embodiments A6 through A8 wherein in Formula **1**, at most, only one of R^5 and R^6 is H.

Embodiment A10. The composition of Embodiment A9 wherein in Formula **1**,

R^4 is F, Cl or Br;

R^5 is H, cyano, F, Cl or methoxy; and

R^6 is H or F.

Embodiment A11. The composition of Embodiment A10 wherein in Formula **1**,

R^5 is cyano, F, Cl or methoxy.

Embodiment A12. The composition of Embodiment A6 wherein component (a) comprises a compound selected from the group consisting of: Compound 239, Compound 240, and Compound 241.

Embodiment B1. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b1) methyl benzimidazole carbamate fungicides such as benomyl, carbendazim and thiophanate-methyl.

Embodiment B2. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b2) dicarboximide fungicides such as procymidone, iprodione and vinclozolin.

Embodiment B3. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b3) demethylation inhibitor fungicides such as epoxiconazole, fluquinconazole, triadimenol, simeconazole, ipconazole, triforine, cyproconazole, difenconazole, flusilazole, flutriafol, metconazole, myclobutanil, prochloraz, propiconazole, prothioconazole, tebuconazole and tetraconazole.

Embodiment B4. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b4) phenylamide fungicides such as metalaxyl, metalaxyl-M, benalaxyl, benalaxyl-M, furalaxyl, ofurace and oxadixyl.

Embodiment B5. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b5) amine/morpholine fungicides such as aldimorph, dodemorph, fenpropimorph, tridemorph, trimorphamide, fenpropidin, piperalin and spiroxamine.

Embodiment B6. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b6) phospholipid biosynthesis inhibitor fungicides such as edifenphos and isoprothiolane.

Embodiment B7. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b7) carboxamide fungicides such as bixafen, boscalid, carboxin, isopyrazam, oxycarboxin, penflufen and penthiopyrad.

Embodiment B8. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b8) hydroxy(2-amino-)pyrimidine fungicides such as ethirimol.

Embodiment B9. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b9) anilinopyrimidine fungicides such as cyprodinil.

Embodiment B10. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b10) *N*-phenyl carbamate fungicides such as diethofencarb.

Embodiment B11. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one

compound selected from (b11) quinone outside inhibitor fungicides such as azoxystrobin, pyraclostrobin, pyrametostrobin, kresoxim-methyl, trifloxystrobin, picoxystrobin, pyraoxystrobin, pyribencarb, famoxadone, fenamidone, discostrobin, enestrobin, dimoxystrobin, metominostrobin, orysastrobin and fluoxastrobin.

Embodiment B12. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b12) phenylpyrrole fungicides compound such as fenpiclonil and fludioxonil.

Embodiment B13. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b13) quinoline fungicides such as quinoxyfen.

Embodiment B14. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b14) lipid peroxidation inhibitor fungicides such as chloroneb.

Embodiment B15. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b15) melanin biosynthesis inhibitors-reductase fungicides such as pyroquilon and tricyclazole.

Embodiment B16. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b16) melanin biosynthesis inhibitors-dehydratase fungicides such as carpropamid.

Embodiment B17. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b17) hydroxyanilide fungicides such as fenhexamid.

Embodiment B18. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b18) squalene-epoxidase inhibitor fungicides such as pyributicarb.

Embodiment B19. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b19) polyoxin fungicides such as polyoxin.

Embodiment B20. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b20) phenylurea fungicides such as pencycuron.

Embodiment B21. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b21) quinone inside inhibitor fungicides such as cyazofamid and amisulbrom.

Embodiment B22. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b22) benzamide fungicides such as zoxamide.

Embodiment B23. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b23) enopyranuronic acid antibiotic fungicides such as blasticidin-S.

Embodiment B24. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b24) hexopyranosyl antibiotic fungicides such as kasugamycin.

Embodiment B25. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b25) glucopyranosyl antibiotic: protein synthesis fungicides such as streptomycin.

Embodiment B26. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b26) glucopyranosyl antibiotic: trehalase and inositol biosynthesis fungicides such as validamycin.

Embodiment B27. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b27) cyanoacetylamideoxime fungicides such as cymoxanil.

Embodiment B28. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b28) carbamate fungicides such as propamacarb, prothiocarb and iodocarb.

Embodiment B29. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b29) oxidative phosphorylation uncoupling fungicides such as fluazinam, binapacryl, ferimzone, meptyldinocap and dinocap.

Embodiment B30. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b30) organo tin fungicides such as fentin acetate.

Embodiment B31. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b31) carboxylic acid fungicides such as oxolinic acid.

Embodiment B32. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b32) heteroaromatic fungicides such as hymexazole.

Embodiment B33. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b33) phosphonate fungicides such as phosphorous acid and its various salts, including fosetyl-aluminum.

Embodiment B34. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b34) phthalamic acid fungicides such as teclofthalam.

Embodiment B51. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1

through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b35) benzotriazine fungicides such as triazoxide.

Embodiment B36. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b36) benzene-sulfonamide fungicides such as flusulfamide.

Embodiment B37. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b37) pyridazinone fungicides such as diclomezine.

Embodiment B38. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b38) thiophene-carboxamide fungicides such as silthiofam.

Embodiment B39. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b39) pyrimidinamide fungicides such as diflumetorim.

Embodiment B40. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b40) carboxylic acid amide fungicides such as dimethomorph, benthiavalicarb, benthiavalicarb-isopropyl, iprovalicarb, valifenalate, mandipropamid and flumorph.

Embodiment B41. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b41) tetracycline antibiotic fungicides such as oxytetracycline.

Embodiment B42. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b42) thiocarbamate fungicides such as methasulfocarb.

Embodiment B43. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one

compound selected from (b43) benzamide fungicides such as fluopicolide and fluopyram.

Embodiment B44. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b44) host plant defense induction fungicides such as acibenzolar-*S*-methyl.

Embodiment B45. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b45) multi-site contact fungicides such as copper oxychloride, copper sulfate, copper hydroxide, Bordeaux composition (tribasic copper sulfide), elemental sulfur, mancozeb, metiram, propineb, ferbam, maneb, thiram, zineb, ziram, folpet, captan, captafol and chlorothalonil.

Embodiment B46. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one compound selected from (b46) fungicides other than fungicides of component (a) and components (b1) through (b45), such as ethaboxam, cyflufenamid, proquinazid, metrafenone, pyriofenone, ametoctradin, bethoxazin, neo-asozin, fenpyrazamine, pyrrolnitrin, quinomethionate, tebufloquin, 5-chloro-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-7-(4-methylpiperidin-1-yl)[1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pyrimidine (BAS600), 2-butoxy-6-iodo-3-propyl-4*H*-1-benzopyran-4-one, 3-[5-(4-chlorophenyl)-2,3-dimethyl-3-isoxazolidinyl]pyridine (SYP-Z048), 4-fluorophenyl *N*-[1-[[[1-(4-cyanophenyl)ethyl]sulfonyl]methyl]propyl]carbamate (XR-539), *N*-[[(cyclopropylmethoxy)amino][6-(difluoromethoxy)-2,3-difluorophenyl]methylene]benzeneacetamide, *N*'-[4-[4-chloro-3-(trifluoromethyl)phenoxy]-2,5-dimethylphenyl]-*N*-ethyl-*N*-methylmethanimidamide, 2-[[2-fluoro-5-(trifluoromethyl)phenyl]thio]-2-[3-(2-methoxyphenyl)-2-thiazolidinylidene]acetonitrile (OK-5203), *N*-(4-chloro-2-nitrophenyl)-*N*-ethyl-4-methylbenzenesulfonamide (TF-991) and 1-[(2-propenylthio)carbonyl]-2-(1-methylethyl)-4-(2-methylphenyl)-5-amino-1*H*-pyrazol-3-one.

Embodiment B47. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one fungicidal compound (fungicide) selected from the group consisting of azoxystrobin, kresoxim-methyl, trifloxystrobin, pyraclostrobin, pyraoxystrobin,

pyrametostrobin, picoxystrobin, dimoxystrobin, metominostrobin-/fenominostrobin, carbendazim, chlorothalonil, quinoxyfen, metrafenone, pyriofenone, cyflufenamid, fenpropidin, fenpropimorph, bromuconazole, cyproconazole, difenoconazole, epoxiconazole, fenbuconazole, flusilazole, hexaconazole, ipconazole, metconazole, myclobutanil, penconazole, propiconazole, proquinazid, prothioconazole, tebuconazole, triticonazole, famoxadone, prochloraz, penthiopyrad and boscalid (nicobifen).

Embodiment B48. The composition of Embodiment B47 wherein component (b) includes at least one compound selected from the group consisting of azoxystrobin, kresoxim-methyl, trifloxystrobin, pyraclostrobin, pyrametostrobin, pyraoxystrobin, picoxystrobin, dimoxystrobin, metominostrobin-/fenominostrobin, quinoxyfen, metrafenone, pyriofenone, cyflufenamid, fenpropidin, fenpropimorph, cyproconazole, difenoconazole, epoxiconazole, flusilazole, metconazole, myclobutanil, propiconazole, proquinazid, prothioconazole, tebuconazole, triticonazole, famoxadone and penthiopyrad.

Embodiment B49. The composition described in the Summary of the Invention (including but not limited to the composition of any one of Embodiments 1 through 51 and A1 through A12) wherein component (b) includes at least one fungicidal compound selected from compounds of Formula **A1** and salts thereof, wherein Formula **A1** and substituents thereon are as disclosed herein for the (b46.5) class of 6-quinolinyloxyacetamide compounds.

Embodiment B50. The composition of Embodiment B49 wherein component (b) includes at least one fungicidal compound selected from the group consisting of 2-[(3-bromo-6-quinolinyl)oxy]-*N*-(1,1-dimethyl-2-butyn-1-yl)-2-(methylthio)-acetamide, 2-[(3-ethynyl-6-quinolinyl)oxy]-*N*-[1-(hydroxymethyl)-1-methyl-2-propyn-1-yl]-2-(methylthio)acetamide, *N*-(1,1-dimethyl-2-butyn-1-yl)-2-[(3-ethynyl-6-quinolinyl)oxy]-2-(methylthio)acetamide, 2-[(3-bromo-8-methyl-6-quinolinyl)oxy]-*N*-(1,1-dimethyl-2-propyn-1-yl)-2-(methylthio)acetamide and 2-[(3-bromo-6-quinolinyl)oxy]-*N*-(1,1-dimethylethyl)butanamide.

Of note is the composition of any one of the embodiments described herein, including Embodiments 1 through 51, A1 through A12, and B1 through B50, wherein reference to Formula **1** includes salts thereof but not *N*-oxides thereof; therefore the phrase "a compound of Formula **1**" can be replaced by the phrase "a compound of Formula **1** or a salt thereof". In this composition of note, component (a) comprises a compound of Formula **1** or a salt thereof.

Also noteworthy as embodiments are fungicidal compositions of the present invention comprising a fungicidally effective amount of a composition of Embodiments 1 to 51, A1 to

A12, and B1 to B50 and at least one additional component selected from the group consisting of surfactants, solid diluents and liquid diluents.

Embodiments of the invention further include methods for controlling plant diseases caused by fungal plant pathogens comprising applying to the plant or portion thereof, or to the plant seed or seedling, a fungicidally effective amount of a composition any one of Embodiments 1 to 51, A1 to A12, and B1 to B50 (e.g., as a composition including formulation ingredients as described herein). Embodiments of the invention also include methods for protecting a plant or plant seed from diseases caused by fungal pathogens comprising applying a fungicidally effective amount of a composition of any one of Embodiments 1 to 51, A1 to A12, and B1 to B50 to the plant or plant seed.

Some embodiments of the invention involve control of a plant disease or protection from a plant disease that primarily afflicts plant foliage and/or applying the composition of the invention to plant foliage (i.e. plants instead of seeds). The preferred methods of use include those involving the above preferred compositions; and the diseases controlled with particular effectiveness include plant diseases caused by fungal plant pathogens. Combinations of fungicides used in accordance with this invention can facilitate disease control and retard resistance development.

Method embodiments further include:

Embodiment C1. A method for protecting a plant from a disease selected from powdery mildew, rust and *Septoria* diseases comprising applying to the plant a fungicidally effective amount of the composition comprising components (a) and (b) described in the Summary of the Invention or any one of Embodiments 1 through 51.

Embodiment C2. The method of Embodiment C1 wherein the disease is a powdery mildew disease and component (b) of the composition includes at least one fungicidal compound selected from (b4) demethylation inhibitor (DMI) fungicides, (b11) quinine outside inhibitor (QoI) fungicides, and (b46.4) proquinazid.

Embodiment C3. The method of Embodiment C2 wherein the disease is wheat powdery mildew.

Embodiment C4. The method of Embodiment C2 or C3 wherein component (b) includes at least one fungicidal compound selected from (b4) DMI fungicides.

Embodiment C5. The method of Embodiment C4 wherein component (b) includes at least one fungicidal compound selected from the group consisting of cyproconazole, difenoconazole, epoxiconazole, myclobutanil, prothioconazole and tetraconazole.

Embodiment C6. The method of Embodiment C5 wherein component (b) includes at least one fungicidal compound selected from the group consisting of cyproconazole, difenoconazole and prothioconazole.

Embodiment C7. The method of Embodiment C2 or C3 wherein component (b) includes at least one fungicidal compound selected from (b11) QoI fungicides.

Embodiment C8. The method of Embodiment C7 wherein component (b) includes at least one fungicidal compound selected from the group consisting of azoxystrobin, picoxystrobin and pyraclostrobin.

Embodiment C9. The method of Embodiment C2 or C3 wherein component (b) includes (b46.4) proquinazid.

Embodiment C10. The method of Embodiment C1 wherein the disease is a rust disease and component (b) of the composition includes fenpropimorph.

Embodiment C11. The method of Embodiment C10 wherein the disease is wheat leaf rust.

Embodiment C12. The method of Embodiment C1 wherein the disease is a *Septoria* disease and component (b) of the composition includes at least one fungicidal compound selected from the group consisting of epoxiconazole, metalaxyl (including metalaxyl-M), iprovalicarb and fenpropimorph.

Embodiment C13. The method of Embodiment C12 wherein the disease is wheat leaf blotch.

Embodiment C14. A method for protecting a plant from a *Septoria* disease comprising applying to the plant a fungicidally effective amount of the composition of Embodiment B49 or B50.

Embodiment C15. The method of Embodiment C14 wherein the disease is caused by *Septoria tritici*.

Embodiment C16. The method of Embodiment C14 or C15 wherein the disease is wheat leaf blotch.

Embodiment C17. The method of any one of Embodiments C1 through C16 wherein components (a) and (b) are applied in synergistically effective amounts (and in a synergistic ratio relative to each other).

Of note are embodiments that are counterparts of Embodiments C1 through C17 relating to a method for controlling plant diseases caused by fungal plant pathogens comprising applying to the plant or portion thereof, a fungicidally effective amount of a fungicidal composition of the invention.

As noted in the Summary of the Invention, this invention also relates to a compound of Formula **1**, or an *N*-oxide or salt thereof. Also already noted is that the embodiments of this invention, including Embodiments 1–51, relate also to compounds of Formula **1**. Accordingly, combinations of Embodiments 1–51 are further illustrated by:

Embodiment D1. A compound of Formula **1**, or an *N*-oxide or salt thereof, wherein
X is NH;
R^1 is halogen or methyl;
R^2 is H;
R^3 is halogen or methyl;
R^4 is halogen;
R^5 is H, cyano, halogen or C_1–C_2 alkoxy; and
R^6 is H or halogen;
provided that when R^1 is F, then R^3 is Cl, and when R^1 is Cl, then R^3 is F.

Embodiment D2. A compound of Embodiment D1 wherein
R^3 is F or Cl.

Embodiment D3. A compound of Embodiment D2 wherein
R^1 is Cl or Br; and
R^3 is F.

Embodiment D4. A compound of any one of Embodiments D1 through D4 wherein, at most, only one of R^5 and R^6 is H.

Embodiment D5. A compound of Embodiment D4 wherein
R^4 is F, Cl or Br;
R^5 is H, cyano, F, Cl or methoxy; and
R^6 is H or F.

Embodiment D6. A compound of Embodiment D5 wherein
R^5 is cyano, F, Cl or methoxy.

Embodiment D7. A compound of any one of Embodiments D1 through D6 wherein the compound is other than in the form of an *N*-oxide (i.e. is in the form of Formula **1** or a salt thereof).

Embodiment D8. A compound of Embodiment D1 selected from the group consisting of:
4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-*N*-(2-chloro-6-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 239),
4-(2-bromo-4-fluorophenyl)-*N*-(2-chloro-6-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5 amine (Compound 240), and
N-(2-bromo-6-fluorophenyl)-4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 241).

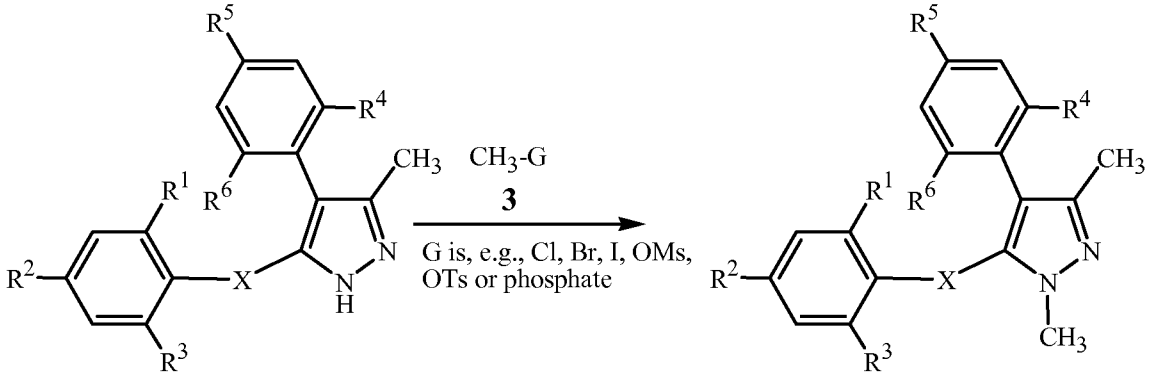
Additional embodiments include a fungicidal composition comprising: (1) a compound of any one of Embodiments D1 through D8; and (2) at least one additional component selected from the group consisting of surfactants, solid diluents and liquid diluents. Additional embodiments also include a method for protecting a plant or plant seed from diseases caused by fungal pathogens comprising applying a fungicidally effective

amount of the compound of any one of Embodiments D1 through D8 to the plant (or portion thereof) or plant seed (directly or through the environment (e.g., growing medium) of the plant or plant seed). Of note are embodiments relating to a method for controlling plant diseases caused by fungal plant pathogens comprising applying to the plant or portion thereof, a fungicidally effective amount of a compound of any one of Embodiments D1 through D8.

One or more of the following methods and variations as described in Schemes 1–17 can be used to prepare the compounds of Formula **1**. The definitions of R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 and R^6 in the compounds of Formulae **1–26** below are as defined above in the Summary of the Invention unless otherwise noted. Formulae **1a**, **1b** and **1c** are various subsets of Formula **1**; Formulae **4a** and **4b** are various subsets of Formula **4**; Formulae **6a** and **6b** are various subsets of Formula **6**; Formula **11a** is a subset of Formula **11**; and Formula **23a** is a subset of Formula **23**. Substituents for each subset formula are as defined for its parent formula unless otherwise noted.

As shown in Scheme 1, compounds of Formula **1** in which X is NH can be prepared by the reaction of 1*H*-pyrazole compounds of Formula **2** with various methylating agents (e.g., Formula **3**), such as iodomethane, methyl sulfonates (e.g., methyl mesylate (OMs) or tosylate (OTs)) or trimethyl phosphate, preferably in the presence of an organic or inorganic base such as 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene, potassium carbonate or potassium hydroxide, and in a solvent such as *N*,*N*-dimethylformamide (DMF), tetrahydrofuran (THF), toluene or water.

Scheme 1

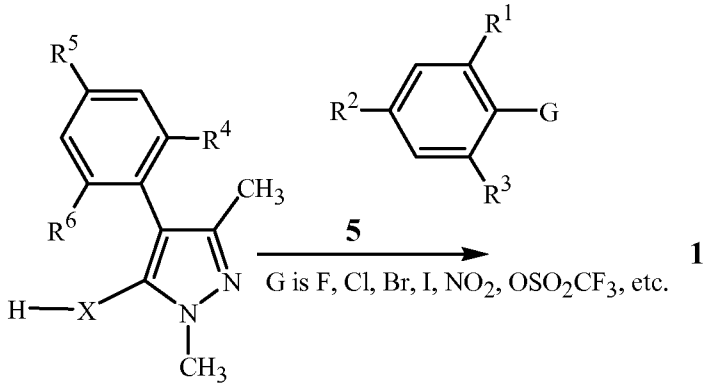


2 X is NH **1**

As is shown in Scheme 2, compounds of Formula **1** can be prepared by the reaction of compounds of Formula **4** (i.e. 5-aminopyrazoles for X being NH, or 5-hydroxypyrazoles (5-pyrazolones) for X being O, with aromatic compounds of Formula **5** containing a leaving group G (i.e. halogen or (halo)alkylsulfonate), optionally in the presence of a metal catalyst,

and generally in the presence of a base and a polar aprotic solvent such as *N,N*-dimethylformamide or dimethyl sulfoxide. For example, compounds of Formula **5** wherein the benzene ring contains electron-withdrawing substituents react by direct displacement of the leaving group G from the ring to provide compounds of Formula **1**. The method of Scheme 2 is illustrated by Step D of Synthesis Example 6. Compounds of Formula **5** are commercially available or their preparation is known in the art.

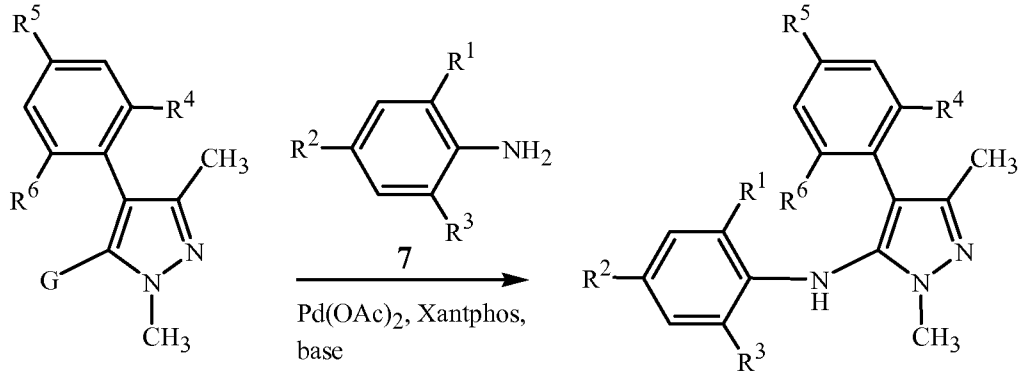
Scheme 2



4 X is NH or O

For reactions according to the method of Scheme 2 of a compound of Formula **4** wherein X is O or NH with a compound of Formula **5** wherein the aromatic ring lacks sufficiently electron-withdrawing substituents, or to improve reaction rate, yield or product purity, the use of a metal catalyst (e.g., metal or metal salt) in amounts ranging from catalytic up to superstoichiometric can facilitate the desired reaction. Typically for these conditions, G is Br or I or a sulfonate such as $OS(O)_2CF_3$ or $OS(O)_2(CF_2)_3CF_3$. For example, copper salt complexes (e.g., CuI with *N,N'*-dimethylethylenediamine, proline or bipyridyl), palladium complexes (e.g., tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0)) or palladium salts (e.g., palladium acetate) with ligands such as 4,5-bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene (i.e. "Xantphos"), 2-dicyclohexylphosphino-2',4',6'-triisopropylbiphenyl (i.e. "Xphos") or 2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthalene (i.e. "BINAP"), in the presence of a base such as potassium carbonate, cesium carbonate, sodium phenoxide or sodium *tert*-butoxide, in a solvent such as *N,N*-dimethylformamide, 1,2-dimethoxyethane, dimethyl sulfoxide, 1,4-dioxane or toluene, optionally mixed with alcohols such as ethanol, can be used. Alternatively as illustrated in Scheme 3, compounds of Formula **1a** (i.e. Formula **1** in which X is NH) can be prepared by reaction of compounds of Formula **6** (i.e. 5-bromopyrazoles or other pyrazoles substituted at the 5-position with a leaving group) with compounds of Formula **7** under metal-catalyzed conditions similar to those described above for Scheme 2. The method of Scheme 3 is illustrated by Step C of Synthesis Example 1 and Step E of Synthesis Example 2. Compounds of Formula **7** are commercially available or their preparation is known in the art.

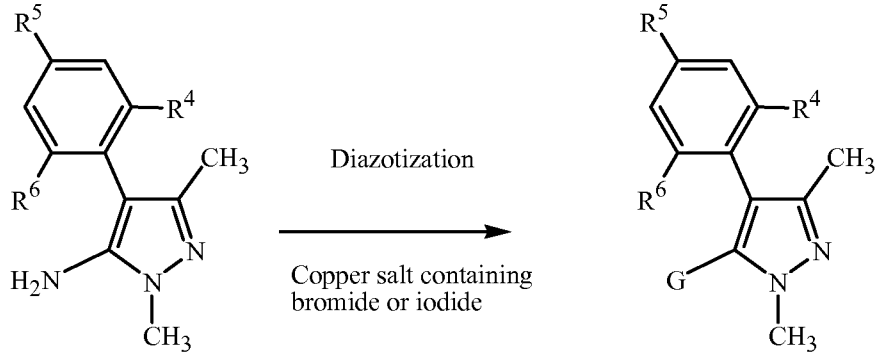
Scheme 3



6 **1a**

As shown in Scheme 4, compounds of Formula **6** wherein G is Br or I can be prepared by reaction of 5-aminopyrazoles of Formula **4a** (i.e. Formula **4** wherein X is NH) under diazotization conditions either in the presence of, or followed by combination with, copper salts containing bromide or iodide. For example, addition of *tert*-butyl nitrite to a solution of a 5-aminopyrazole of Formula **4a** in the presence of $CuBr_2$ in a solvent such as acetonitrile provides the corresponding 5-bromopyrazole of Formula **6**. Likewise, a 5-aminopyrazole of Formula **4a** can be converted to a diazonium salt and then to a corresponding 5-halopyrazole of Formula **6** by treatment with sodium nitrite in solvents such as water, acetic acid or trifluoroacetic acid, in the presence of a mineral acid typically containing the same halide atom (such as aqueous HI solution for G being I), followed by treatment with the corresponding copper(I) or copper(II) salt according to general procedures well known to those skilled in the art. The method of Scheme 4 is illustrated by Step B of Synthesis Example 1 and Step D of Synthesis Example 2.

Scheme 4

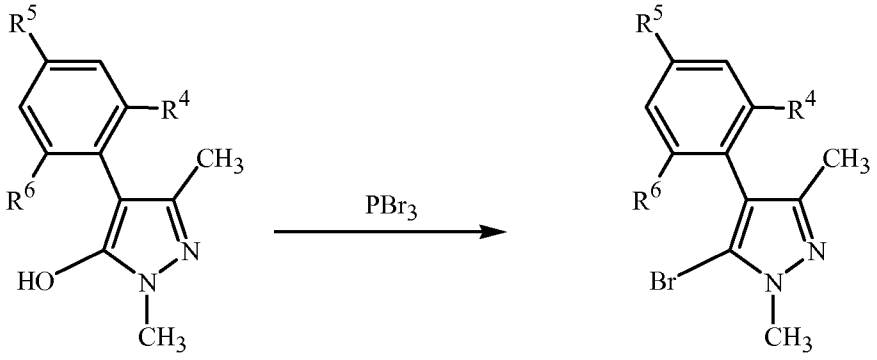


4a **6**

G is Br or I

As shown in Scheme 5, 5-bromopyrazoles of Formula **6a** (i.e. Formula **6** wherein G is Br) can be prepared by reacting 5-hydroxypyrazoles of Formula **4b** (i.e. Formula **4** wherein X is O) with phosphorus tribromide as described in *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*(24), 4713.

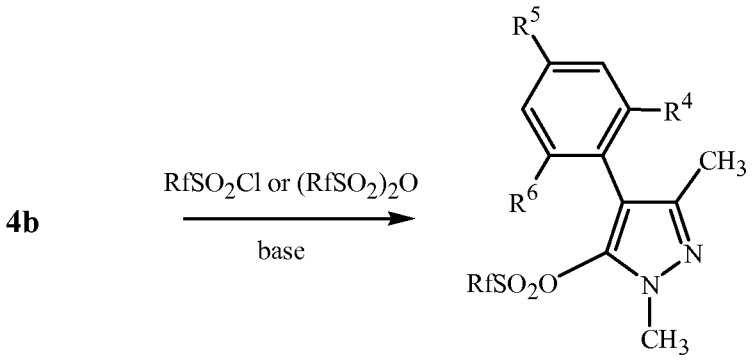
Scheme 5



4b **6a**

As shown in Scheme 6, 5-hydroxypyrazoles of Formula **4b** can also be used to prepare 5-fluoroalkylsulfonyl (e.g., 5-trifluoromethanesulfonyl, 5-nonafluorobutylsulfonyl) pyrazoles of Formula **6b** (i.e. Formula **6** wherein G is fluoroalkylsulfonyl) as described in *Synlett* **2004**, *5*, 795.

Scheme 6

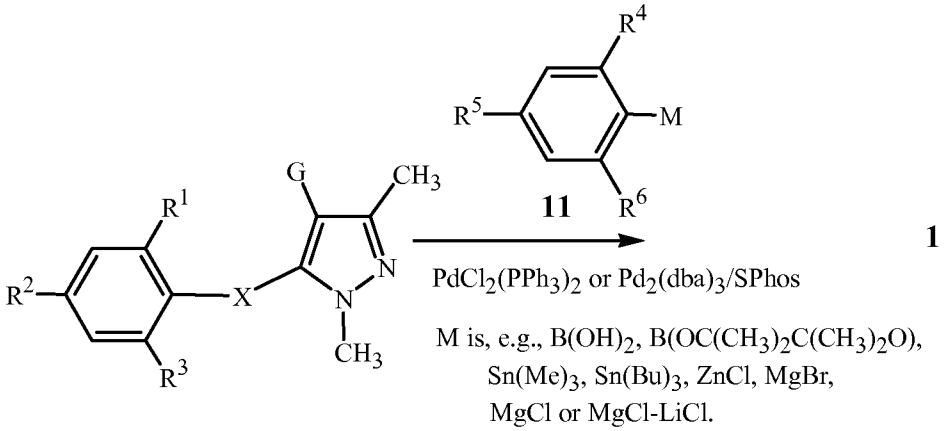


wherein Rf is fluoroalkyl such as CF_3 or $(CF_2)_2CF_3$ **6b**

As shown in Scheme 7, compounds of Formula **1** can be prepared by reaction of 4-bromo or iodo pyrazoles of Formula **10** wherein X is O or NH with organometallic compounds of Formula **11** under transition-metal-catalyzed cross-coupling reaction conditions. Reaction of a 4-bromo or iodo pyrazole of Formula **10** with a boronic acid, trialkyltin, zinc or organomagnesium reagent of Formula **11** in the presence of a palladium or nickel catalyst having appropriate ligands (e.g., triphenylphosphine (PPh_3), dibenzylideneacetone (dba), dicyclohexyl(2',6'-dimethoxy[1,1'-biphenyl]-2-yl)phosphine (SPhos)) and a base, if needed, affords the corresponding compound of Formula **1**. For example, a substituted aryl boronic acid or derivative e.g., Formula **11** wherein M is $B(OH)_2$, $B(OC(CH_3)_2C(CH_3)_2O)$) or $B(O\text{-}i\text{-}Pr)_3^{\ominus}$ $Li^{\oplus}$, reacts with a 4-bromo- or 4-iodopyrazole of Formula **10** in the presence of dichlorobis(triphenylphosphine) palladium(II) and aqueous base such as sodium carbonate or potassium hydroxide, in solvents such as 1,4-dioxane, 1,2-dimethoxyethane, toluene or ethyl alcohol, or under

anhydrous conditions with a ligand such as phosphine oxide or phosphite ligand (e.g., diphenylphosphine oxide) and potassium fluoride in a solvent such as 1,4-dioxane (see *Angewandte Chemie, International Edition* **2008**, *47*(25), 4695–4698) to provide the corresponding compound of Formula **1**. The method of Scheme 7 is illustrated by Step C of present Synthesis Example 3.

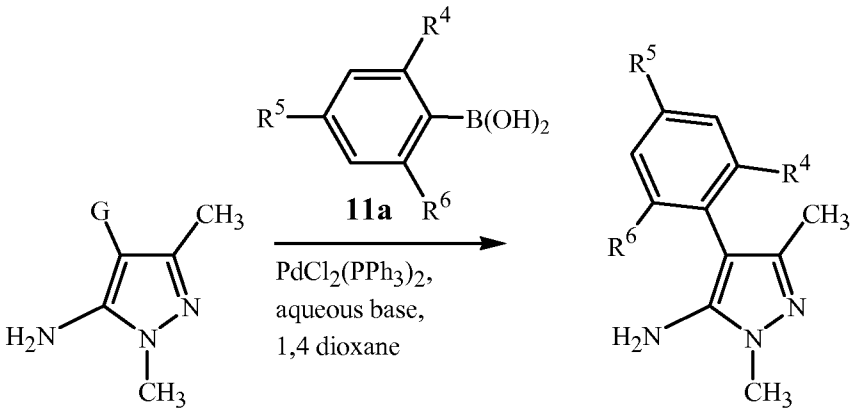
Scheme 7



10 G is Br, I X is NH or O

As illustrated in Scheme 8, compounds of Formula **4a** (i.e. Formula **4** wherein X is NH) can be prepared by reacting compounds of Formula **12** with compounds of Formula **11a** (e.g., compounds of Formula **11** wherein M is $B(OH)_2$) using transition-metal-catalyzed cross-coupling reaction conditions as described for the method of Scheme 7.

Scheme 8

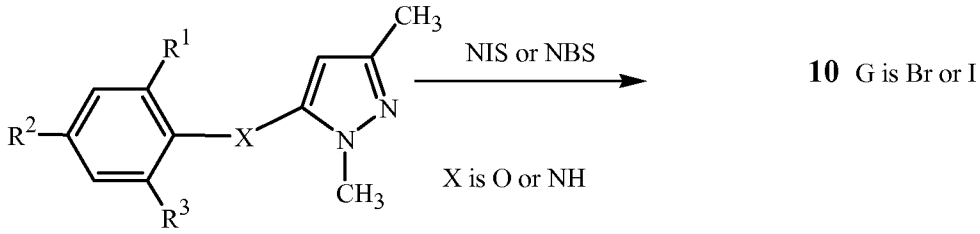


12 G is Br, I **4a**

As illustrated in Scheme 9, pyrazoles of Formula **10** wherein X is O or NH and G is Br or I are readily prepared by the reaction of pyrazoles unsubstituted at the 4-position (Formula **13**) with halogenating reagents such as bromine, sodium bromite, *N*-bromosuccinimide (NBS) or *N*-iodosuccinimide (NIS), in solvents such as acetic acid, acetonitrile, *N*,*N*-dimethylformamide, *N*,*N*-dimethylacetamide or 1,4-dioxane, or a mixture of water with

the aforementioned solvents, at temperatures ranging from ambient to the boiling point of the solvent. The method of Scheme 9 is illustrated by Step B of Synthesis Example 3.

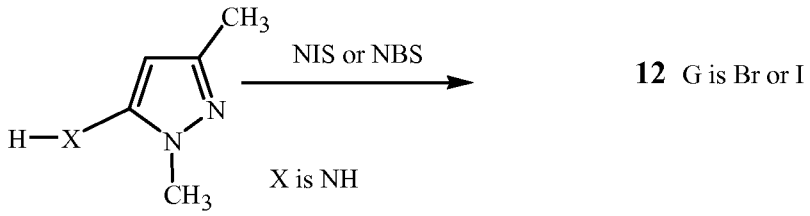
Scheme 9



13

As illustrated in Scheme 10, using reaction conditions similar to those for the method of Scheme 9, the pyrazole of Formula **14** wherein X is NH can be converted into intermediates **12** which are useful for preparing compounds of Formula **4a** as depicted in Scheme 8. The compound of Formula wherein X is NH can be prepared by methods known in the art. Furthermore, the compound of Formula **14** wherein X is NH is commercially available.

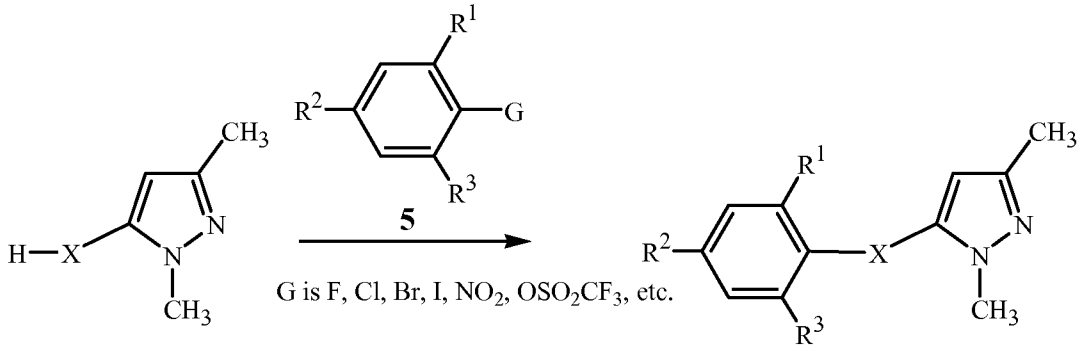
Scheme 10



14

As shown in Scheme 11, compounds of Formula **13** wherein X is O or NH can be prepared from corresponding compounds of Formula **14** by procedures analogous to those used for the method of Scheme 2. The method of Scheme 11 is illustrated by Step A of Synthesis Example 3. Compounds of Formula **14** are commercially available or can be prepared by methods known in the art.

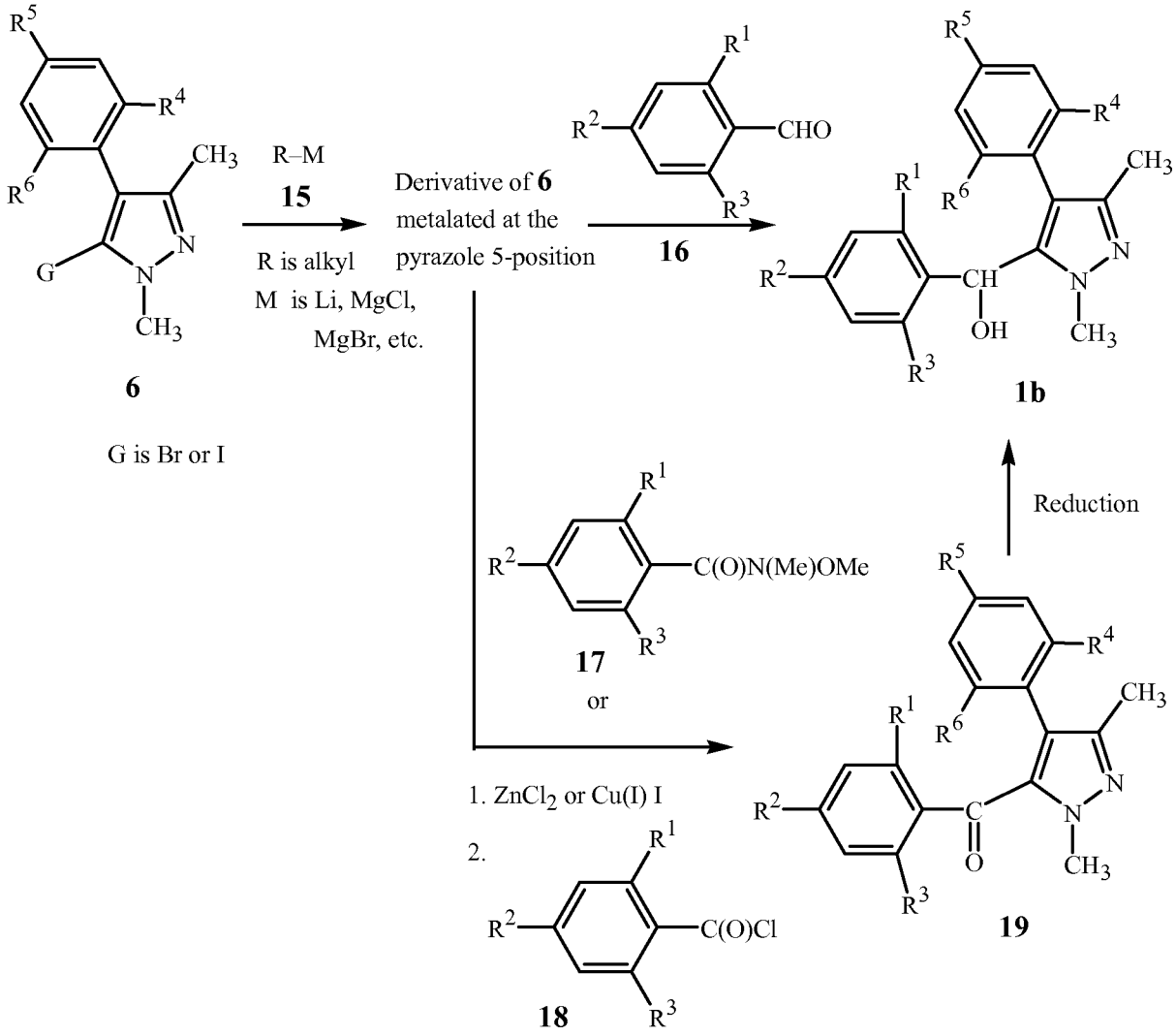
Scheme 11



14 X is NH or O **13**

As shown in Scheme 12, compounds of Formula **1b** (i.e. Formula **1** wherein X is CHOH), can be prepared by treatment of compounds of Formula **6** with an organometallic reagent (i.e. Formula **15**) such as an alkyllithium, preferably *n*-butyllithium, or an alkylmagnesium reagent, preferably isopropylmagnesium chloride (optionally complexed with lithium chloride), followed by the addition of a substituted benzaldehyde of Formula **16**. This method of Scheme 12 is illustrated by Synthesis Example 5. Alternatively, compounds of Formula **1b** can be prepared by reduction of ketones of Formula **1c** using standard methods well known in the art (e.g., sodium borohydride in methanol or methanol). Ketones of Formula **19** can be prepared by reaction of the same metalated pyrazole derivative of the compound of Formula **6** with carbon electrophiles of Formula **17** or **18**. Reaction temperatures can range from –90 °C to the boiling point of the reaction solvent; temperatures of –78 °C to ambient temperature are generally preferred, with temperatures of –78 to –10 °C preferred when an alkyllithium reagent is used, and –20 °C to ambient temperature preferred with use of alkylmagnesium reagents. A variety of solvents are useful, such as toluene, ethyl ether, tetrahydrofuran or dimethoxymethane; anhydrous tetrahydrofuran is preferred. A second metallic component, such as zinc chloride, zinc bromide or a monovalent copper salt, such as copper(I) iodide or copper(I) cyanide, can advantageously be added before the electrophile in cases in which the electrophile is a compound of Formula **18**. The carbonyl intermediates of Formula **16, 17** and **18** are commercially available or can be prepared by methods known in the art.

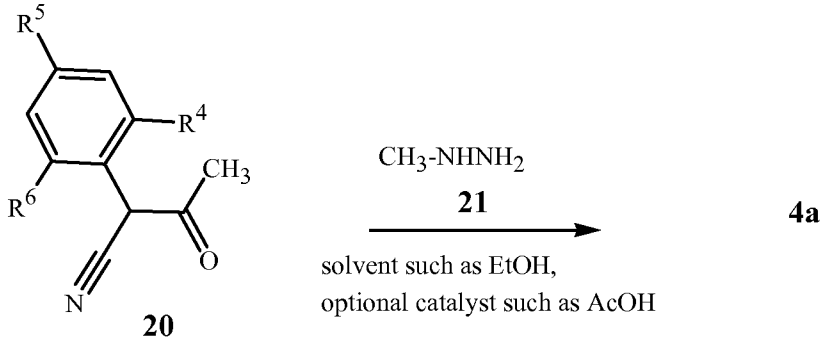
Scheme 12



It will be recognized by one skilled in the art that reactions analogous to those shown in Scheme 12 can also be utilized with pyrazoles lacking a substituent in the 4 position, thus affording certain compounds of Formula **13** that are useful in the method outlined in Scheme 9.

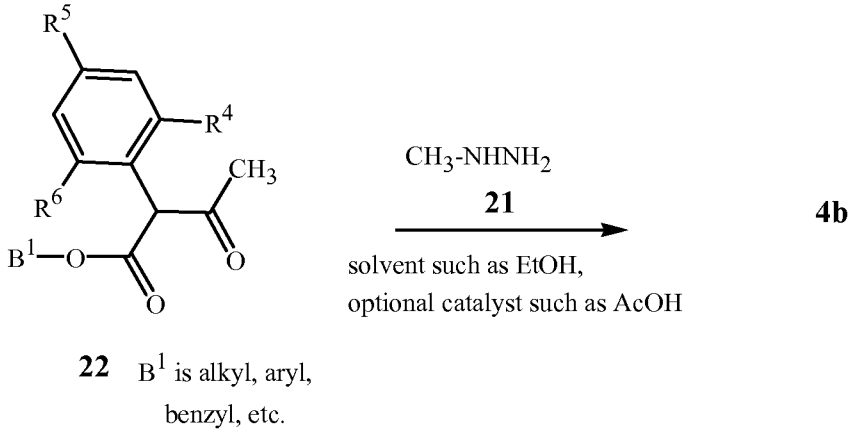
General methods useful for preparing 5-aminopyrazoles of Formula **4a** are well known in the art; see, for example, *Journal für Praktische Chemie (Leipzig)* **1911**, *83*, 171 and *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 501. Such a method is illustrated in Scheme 13. The method of Scheme 13 is illustrated by Step A of present Synthesis Example 1 and Step C of present Synthesis Example 2.

Scheme 13



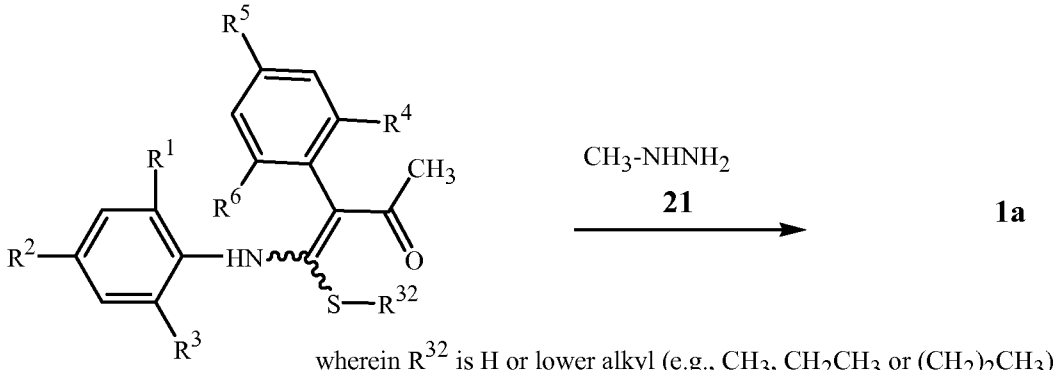
Similarly, general methods useful for preparing 5-hydroxypyrazoles of Formula **4b** are well known in the art; see, for example, *Annalen der Chemie* **1924**, *436*, 88. Such a method is illustrated in Scheme 14. The method of Scheme 14 is illustrated by Step C of present Synthesis Example 6.

Scheme 14



As shown in Scheme 15, compounds of Formula **1a** (i.e. Formula **1** wherein X is NH) can be prepared by condensing compounds of Formula **23** with methylhydrazine (Formula **21**) in a solvent such as ethanol or methanol and optionally in the presence of an acid or base catalyst such as acetic acid, piperidine or sodium methoxide, according to general procedures known in the art. The method of Scheme 15 is illustrated by Step B of Synthesis Example 4, and Step C of Synthesis Example 7.

Scheme 15



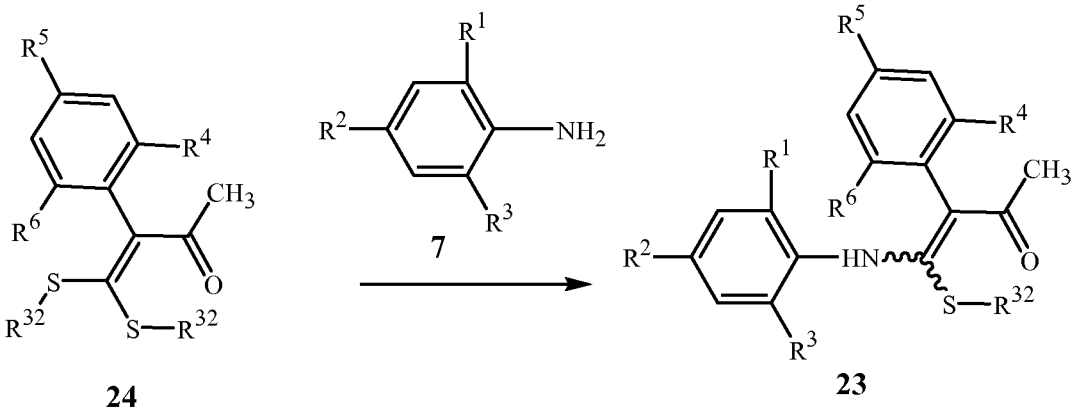
23

wherein R^{32} is H or lower alkyl (e.g., CH_3, CH_2CH_3 or $(CH_2)_2CH_3$)

In a manner analogous to the method of Scheme 15, compounds of Formula **2** wherein X is NH can be similarly prepared by condensing compounds of Formula **23** with hydrazine. This method is described in *Chemistry of Heterocyclic Compounds* **2005**, *41*(1), 105–110.

As shown in Scheme 16, compounds of Formula **23** (wherein, R^{32} is H or lower alkyl such as CH_3, CH_2CH_3 or $(CH_2)_2CH_3$) can be prepared by reaction of corresponding ketene dithioacetal compounds of Formula **24** with compounds of Formula **7** optionally in the presence of a base, such as sodium hydride or ethylmagnesium chloride, in solvents such as toluene, tetrahydrofuran or dimethoxymethane, at temperatures ranging from –10 °C to the boiling point of the solvent. See, for example, *J. Heterocycl. Chem.* **1975**, *12*(1), 139. Methods useful for preparing compounds of Formula **24** are known in the art.

Scheme 16



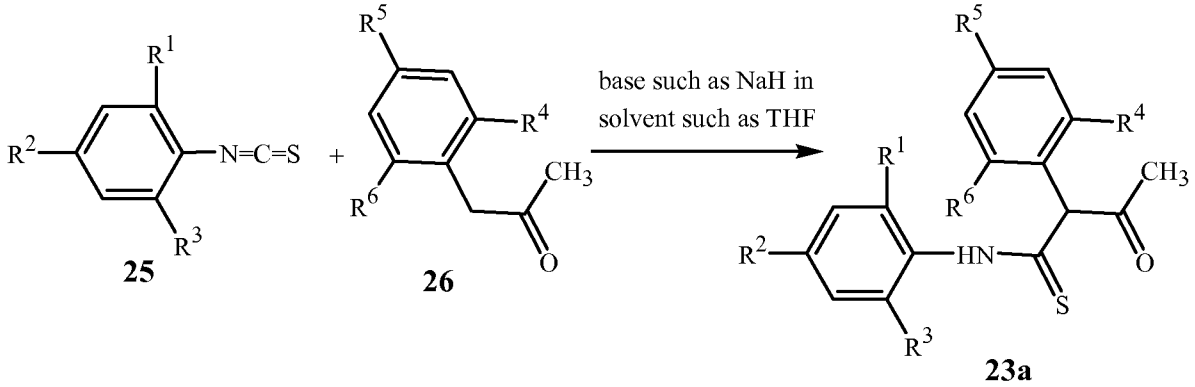
24 23

wherein R^{32} is H or lower alkyl (e.g., CH_3, CH_2CH_3 or $(CH_2)_2CH_3$)

As shown in Scheme 17, compounds of Formula **23a** (i.e. tautomer of Formula **23** wherein R^{32} is H) can be prepared by reaction of corresponding isothiocyanate compounds of Formula **25** with arylacetone compounds of Formula **26**; see, for example, *Zhurnal Organicheskoi Khimii* **1982**, *18*(12), 2501. Bases useful for this reaction include sodium hydride, alkoxide bases (e.g., potassium *tert*-butoxide or sodium ethoxide), potassium hydroxide, sodium hydroxide, potassium carbonate, or amine bases (e.g., triethylamine or

N,*N*-diisopropylethylamine). A variety of solvents are useful, such as tetrahydrofuran, ether, toluene, *N*,*N*-dimethylformamide, alcohols (e.g., ethanol), esters (e.g., ethyl acetate or isopropyl acetate), or mixtures thereof. Solvents are chosen for compatibility with the base selected, as is well-known in the art. Reaction temperatures can range from –78 °C to the boiling point of the solvent. One useful mixture of base and solvent is potassium *tert*-butoxide in tetrahydrofuran, to which at –70 to 0 °C is added a solution of an isothiocyanate of Formula **25** and a carbonyl compound of Formula **26**, which are either combined into one solution, or added separately, preferably by addition of the carbonyl compound followed by addition of the isothiocyanate. The method of Scheme 17 is illustrated by Step A of Synthesis Example 4, and Step C of Synthesis Example 7.

Scheme 17



Ketothioamides of Formula **23a** can be also be prepared by allowing the corresponding ketoamides to react with sulfurizing agents such as Lawesson's reagent or P_2S_5; see, for example, *Helv. Chim. Act.* **1998**, *81*(7), 1207.

It is recognized by one skilled in the art that various functional groups can be converted into others to provide different compounds of Formula **1**. For example, intermediates for the preparation of compounds of Formula **1** may contain aromatic nitro groups, which can be reduced to amino groups, and then be converted via reactions well known in the art such as the Sandmeyer reaction, to various halides, providing compounds of Formula **1**. By similar known reactions, aromatic amines (anilines) can be converted via diazonium salts to phenols, which can then be alkylated to prepare compounds of Formula **1** with alkoxy substituents. Likewise, aromatic halides such as bromides or iodides prepared via the Sandmeyer reaction can react with alcohols under copper-catalyzed conditions, such as the Ullmann reaction or known modifications thereof, to provide compounds of Formula **1** that contain alkoxy substituents. Additionally, some halogen groups, such as fluorine or chlorine, can be displaced with alcohols under basic conditions to provide compounds of Formula **1** containing the corresponding alkoxy substituents.

The above reactions can also in many cases be performed in alternate sequence, such as the preparation of 1*H* pyrazoles for use in the reaction in Scheme 2 by reactions illustrated later for the general preparation of substituted pyrazoles.

It is recognized that some reagents and reaction conditions described above for preparing compounds of Formula **1** may not be compatible with certain functionalities present in the intermediates. In these instances, the incorporation of protection/deprotection sequences or functional group interconversions into the synthesis will aid in obtaining the desired products. The use and choice of the protecting groups will be apparent to one skilled in chemical synthesis (see, for example, Greene, T. W.; Wuts, P. G. M. *Protective Groups in Organic Synthesis*, 2nd ed.; Wiley: New York, 1991). One skilled in the art will recognize that, in some cases, after the introduction of a given reagent as it is depicted in any individual scheme, it may be necessary to perform additional routine synthetic steps not described in detail to complete the synthesis of compounds of Formula **1**. One skilled in the art will also recognize that it may be necessary to perform a combination of the steps illustrated in the above schemes in an order other than that implied by the particular sequence presented to prepare the compounds of Formula **1**. One skilled in the art will also recognize that compounds of Formula **1** and the intermediates described herein can be subjected to various electrophilic, nucleophilic, radical, organometallic, oxidation, and reduction reactions to add substituents or modify existing substituents.

Without further elaboration, it is believed that one skilled in the art using the preceding description can utilize the present invention to its fullest extent. The following Synthesis Examples are, therefore, to be construed as merely illustrative, and not limiting of the disclosure in any way whatsoever. Steps in the following Synthesis Examples illustrate a procedure for each step in an overall synthetic transformation, and the starting material for each step may not have necessarily been prepared by a particular preparative run whose procedure is described in other Examples or Steps. Percentages are by weight except for chromatographic solvent mixtures or where otherwise indicated. Parts and percentages for chromatographic solvent mixtures are by volume unless otherwise indicated. ^{1}H NMR spectra are reported in ppm downfield from tetramethylsilane in $CDCl_3$ unless otherwise noted; "s" means singlet, "m" means multiplet, "br s" means broad singlet. Mass spectra (MS) are reported as the molecular weight of the highest isotopic abundance parent ion (M+1) formed by addition of H^+ (molecular weight of 1) to the molecule, observed by mass spectrometry using atmospheric pressure chemical ionization (AP^+) where "amu" stands for atomic mass units. The presence of molecular ions containing one or more higher atomic weight isotopes of lower abundance (e.g., ^{37}C1, ^{81}Br) is not reported. "LC/MS" refers the combination of physical separation of chemical compounds by liquid chromatography and mass analysis of the separated compounds by mass spectrometry.

SYNTHESIS EXAMPLE 1

Preparation of 4-(2-Chloro-4-fluorophenyl)-*N*-(2,6-difluoro-4-methoxyphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 3)

Step A: Preparation of 4-[2-chloro-4-fluorophenyl]-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine

A suspension of dry, solid sodium ethoxide (Aldrich, 10.2 g, 150 mmol) in a mixture of xylenes (60 mL) and anhydrous ethanol (25 mL) was stirred at 70 °C, and a solution of 2-chloro-4-fluorobenzeneacetonitrile (16.96 g, 100 mmol) in a mixture of ethyl acetate (30 mL) and ethanol (5 mL) was added dropwise to the hot reaction mixture over 20 minutes. The reaction mixture was heated at 75–78 °C for 3 h and then allowed to cool. Water (50 mL) was added to dissolve solids. The mixture was extracted once with ethyl acetate, and the extract was discarded. The aqueous phase was acidified to pH 2 by addition of 1 N aqueous hydrochloric acid, and then extracted with ethyl acetate (50 mL). The ethyl acetate phase was dried ($MgSO_4$) and evaporated to provide the intermediate product α-acetyl-2-chloro-4-fluorobenzeneacetonitrile as a solid (14.8 g).

A portion of the product obtained above (4.61 g, 21.8 mmol) was stirred in ethanol (15 mL), and glacial acetic acid (3 mL) and methylhydrazine (1.17 mL, 21.8 mol) were added. This reaction mixture was stirred and heated at overnight at reflux. The reaction mixture was then concentrated under reduced pressure, and the resultant residue was triturated with ethyl acetate. The resultant solids were collected on a glass frit and dried in air to afford the title compound as a white solid (2.42 g).

^{1}H NMR δ 7.2–7.3 (m, 2H), 7.0 (m, 1H), 3.7 (s, 3H), 3.4 (br s, 2H), 2.1 (s, 3H). MS: 240 amu (AP^+).

Step B: Preparation of 5-Bromo-4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazole

Copper(II) bromide (3.94 g, 17.7 mmol) was added to a solution of 4-[2-chloro-4-fluorophenyl]-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (i.e. the product of Step A) (2.4 g, 10 mmol) in acetonitrile (50 mL), and the mixture was stirred and cooled in an ice-water bath while *tert*-butyl nitrite (90% technical grade, 2.33 mL, 17.7 mmol) was added dropwise over 5 min. The reaction mixture was allowed to warm slowly to ambient temperature. Aqueous HCl solution (20 mL) was added, and then ethyl acetate was added (20 mL). This mixture was filtered through a 2-cm pad of Celite® diatomaceous filter aid. The filter pad was washed with ethyl acetate (20 mL), and the phases were separated. The organic phase was washed with 1.0 N aqueous hydrochloric acid solution and brine, dried over $MgSO_4$, and concentrated to leave the title compound as an orange-brown semisolid (2.8 g).

^{1}H NMR δ 7.18–7.25 (m, 2H), 7.04 (m, 1H), 3.89 (s, 3H), 2.14 (s, 3H).

Step C: Preparation of 4-(2-Chloro-4-fluorophenyl)-*N*-(2,6-difluoro-4-methoxyphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine

5-Bromo-4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazole (i.e. the product of Step B) (0.20 g, 0.66 mmol), palladium(II) acetate (15 mg, 0.066 mmol), 4,5-bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene (76 mg, 0.13 mmol) and powdered potassium carbonate (1.8 g, 13 mmol) were combined in anhydrous 1,4-dioxane (3 mL), and the mixture was sparged with a subsurface stream of N_2 gas for 10 min. 2,6-Difluoro-4-methoxyaniline (0.22 g, 1.3 mmol) was added in one portion, and the reaction mixture was heated at reflux for 22 h. The reaction mixture was filtered through Celite® diatomaceous filter aid, and the filter pad was washed with ethyl acetate (20 mL). The filtrate was washed with water (10 mL) and brine (10 mL), dried over $MgSO_4$, and concentrated to leave a semisolid residue. This residue was purified by column chromatography through 5 g of silica gel eluted with a gradient of hexanes/ethyl acetate (20:1 to 1:3) to give the title compound as a light-brown solid (48 mg).

^{1}H NMR δ 7.0–7.1 (m, 2H), 6.85 (m, 1H), 6.26 (m, 2H), 4.84 (br s, 1H), 3.78 (s, 3H), 3.66 (s, 3H), 2.08 (s, 3H). MS: 382 amu (AP^+).

SYNTHESIS EXAMPLE 2

Preparation of 4-(2,6-Difluoro-4-methoxyphenyl)-1,3-dimethyl-*N*-(2,4,6-trifluorophenyl)-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 7)

Step A: Preparation of 2,6-Difluoro-4-methoxybenzeneacetonitrile

A solution of KCN (0.88 g, 13 mmol) dissolved in water (2 mL) was added dropwise to a water-bath-cooled solution of 2,6-difluoro-4-methoxybenzyl bromide (2.50 g, 10.5 mmol) in *N*,*N*-dimethylformamide (10 mL). The reaction mixture was stirred for 20 min. Water was added (20 mL) and then the reaction mixture was poured into saturated aqueous $NaHCO_3$ solution (20 mL) and extracted with ether (50 mL). The organic phase was washed with water (5 × 25 mL), dried over $MgSO_4$, and concentrated to give an oil, which crystallized on standing to provide the title compound as a white solid (1.9 g).

^{1}H NMR δ 6.50 (m, 2H), 3.80 (s, 3H), 3.65 (s, 2H).

Step B: Preparation of α-Acetyl-2,6-difluoro-4-methoxybenzeneacetonitrile

Solid sodium ethoxide (4.7 g, 66 mmol) was stirred in a mixture of xylene (20 mL) and ethanol (10 mL) and heated to 50 °C. A solution of 2,6-difluoro-4-methoxybenzeneacetonitrile (i.e. the product of Step A) (8.0 g, 44 mmol) in ethyl acetate (10.4 mL) was added dropwise. The reaction mixture was heated at 50 °C for 4 h and then allowed to cool to ambient temperature. The reaction mixture was poured into water (100 mL) and extracted with ethyl acetate (25 mL). The aqueous phase was acidified with 3 N aqueous HCl to pH 4 and extracted with ethyl acetate (100 mL). This organic phase was washed with water

(50 mL), brine (50 mL), then dried over $MgSO_4$, and concentrated to leave the title compound as a tan semisolid (8.0 g).

^{1}H NMR δ 6.56 (m, 2H), 4.86 (s, 1H), 3.83 (s, 3H), 2.40 (s, 3H).

Step C: Preparation of 4-(2,6-Difluoro-4-methoxyphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazole-5-amine

α-Acetyl-2,6-difluoro-4-methoxybenzeneacetonitrile (i.e. the product of Step B) (8.03 g, 35.7 mmol) and acetic acid (5 mL) were stirred in ethanol (35 mL), and methylhydrazine (1.91 mL, 35.7 mmol) was added. The reaction mixture was heated at reflux for 16 h, cooled, and then poured into water (100 mL). The resulting mixture was extracted with ethyl acetate (100 mL). The organic phase was washed with 1 N aqueous NaOH (50 mL) and then brine (50 mL), dried over $MgSO_4$, and concentrated to leave a solid. The solid was dissolved in methanol, and the resulting solution was warmed to 45 °C. Water (25 mL) was added dropwise, and the mixture was allowed to cool. The precipitate was collected on a glass frit to give the title compound as a white solid (3.88 g).

^{1}H NMR δ 6.55 (m, 2H), 3.81 (s, 3H), 3.67 (s, 3H), 3.43 (br s, 2H), 2.09 (s, 3H).

Step D: Preparation of 5-Bromo-4-(2,6-difluoro-4-methoxyphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazole

Copper(II) bromide (3.81 g, 16.9 mmol) was added to a solution of 4-(2,6-difluoro-4-methoxyphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazole-5-amine (i.e. the product of Step C) (3.88 g, 15.4 mmol) in acetonitrile (50 mL), and the mixture was stirred and cooled in an ice-water bath while *tert*-butyl nitrite (90% technical grade, 3.54 mL, 26.9 mmol) was added dropwise over 5 min. The reaction mixture was allowed to warm slowly to ambient temperature. Aqueous hydrochloric acid solution (25 mL) was added, then ethyl acetate (25 mL) was added, and the resulting mixture was filtered through a 2-cm pad of Celite® diatomaceous filter aid. The filter pad was washed with ethyl acetate (50 mL), and the phases were separated. The organic phase was washed with 1 N aqueous HCl solution (25 mL) and brine (25 mL), dried over $MgSO_4$, and concentrated. The residue was purified by column chromatography through 24 g of silica gel eluted with a gradient of hexanes/ethyl acetate (9:1 to 1:1) to give the title compound as a white solid (3.25 g).

^{1}H NMR δ 6.54 (m, 2H), 3.88 (s, 3H), 3.83 (s, 3H), 2.16 (s, 3H).

Step E: Preparation of 4-(2,6-Difluoro-4-methoxyphenyl)-1,3-dimethyl-*N*-(2,4,6-trifluorophenyl)-1*H*-pyrazol-5-amine

5-Bromo-4-(2,6-difluoro-4-methoxyphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazole (i.e. the product of Step D) (0.30 g, 0.94 mmol), palladium(II) acetate (20 mg, 0.090 mmol), 4,5-bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene (0.11 g, 0.19 mmol) and powdered potassium carbonate (2.6 g, 19 mmol) were combined in anhydrous 1,4-dioxane (4 mL), and the resulting mixture was sparged with a subsurface stream of N_2 gas for 10 min. 2,4,6-Trifluoroaniline (0.28 g, 1.9 mmol) was added in one portion, and the reaction mixture

was heated at reflux under nitrogen for 22 h. The reaction mixture was cooled, then filtered through Celite® diatomaceous filter aid. The filter pad was washed with ethyl acetate (20 mL), and the filtrate was washed with water (10 mL) and brine (10 mL), dried over $MgSO_4$, and concentrated to leave a semisolid residue. The residue was purified by column chromatography through 12 g of silica gel eluted with a gradient of hexanes/ethyl acetate (20:1 to 1:3) to give the title compound as a semisolid (73 mg).

^{1}H NMR (acetone-d_6) δ 6.84 (br s, 1H), 6.68 (m, 2H), 6.43 (m, 2H), 3.77 (s, 3H), 3.75 (s, 3H), 1.99 (s, 3H). MS: 384 amu (AP^+).

SYNTHESIS EXAMPLE 3

Preparation of 4-[[4-(2-Chloro-4-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-yl]oxy]-3,5-difluorobenzonitrile (Compound 13)

Step A: Preparation of 4-[(1,3-Dimethyl-1*H*-pyrazol-5-yl)oxy]-3,5-difluorobenzonitrile

Potassium carbonate (1.38 g, 10 mmol) was added to a solution of 2,4-dihydro-2,5-dimethyl-3*H*-pyrazol-3-one (0.70 g, 6.3 mmol) in *N*,*N*-dimethylformamide (15 mL). 3,4,5-Trifluorobenzonitrile (0.94 g, 6.0 mmol) was added, and the reaction mixture was heated at 75 °C under a nitrogen atmosphere for 16 h, then allowed to cool. The reaction mixture was partitioned between water (60 mL) and ethyl acetate (30 mL). The organic phase was washed with water (2 × 30 mL) and brine (30 mL), dried over $MgSO_4$, and concentrated to give the title compound as a yellow oil (1.38 g).

^{1}H NMR δ 7.36 (m, 2H), 5.24 (s, 1H), 3.78 (s, 3H), 2.16 (s, 3H).

Step B: Preparation of 3,5-Difluoro-4-[(4-iodo-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-yl)oxy]benzonitrile

A solution of 4-[(1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-yl)oxy]-3,5-difluorobenzonitrile (i.e. the product of Step A) (1.38 g, 5.5 mmol) in acetonitrile (20 mL) was stirred at ambient temperature, and *N*-iodosuccinimide (1.35 g, 6.0 mmol) was added in one portion. The reaction mixture was heated at reflux for 2 h, cooled, and then poured into water (40 mL). The resulting mixture was extracted with ethyl acetate (40 mL). The organic phase was washed with water (20 mL) and saturated aqueous $NaHCO_3$ solution (20 mL), dried over $MgSO_4$, and concentrated under reduced pressure to give the title compound as a tan solid (2.1 g).

^{1}H NMR (acetone-d_6) δ 7.80 (m, 2H), 3.82 (s, 3H), 2.09 (s, 3H). MS: 376 amu (AP^+).

Step C: Preparation of 4-[[4-(2-Chloro-4-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-yl]oxy]-3,5-difluorobenzonitrile

To a solution of 3,5-difluoro-4-[(4-iodo-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-yl)oxy]-benzonitrile (i.e. the product of Step B) (1.0 g, 2.67 mmol) in 1,4-dioxane (6 mL) was added 2-chloro-4-fluorobenzeneboronic acid (alternatively named *B*-(2-chloro-4-fluorophenyl)-

boronic acid) (0.93 g, 5.33 mmol), dichloro (bis)triphenylphosphine palladium(II) (alternatively named bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride) (93 mg, 0.13 mmol), potassium carbonate (0.74 g, 5.33 mmol), and water (4 mL). The resulting mixture was heated at reflux for 5 h, allowed to cool, and partitioned between water (20 mL) and ethyl acetate (20 mL). The organic layer was dried over $MgSO_4$ and concentrated. The residue was purified by chromatography on silica gel with a gradient of hexanes / ethyl acetate to obtain the title compound as an off-white solid (110 mg).

^{1}H NMR δ 7.00–7.09 (m, 3H), 6.97 (m, 1H), 6.86 (m, 1H), 3.85 (s, 3H), 2.02 (s, 3H).

SYNTHESIS EXAMPLE 4

Preparation of 4-(2,4-Dichlorophenyl)-*N*-(2,4-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 17)

Step A: Preparation of α-Acetyl-2,4-dichloro-*N*-(2,4-difluorophenyl)benzene-ethanethioamide

2,4-Difluorophenyl isothiocyanate (0.27 mL, 2.0 mmol) was added to a stirred suspension of sodium hydride (60% in mineral oil) (112 mg, 2.8 mmol) in anhydrous tetrahydrofuran (4 mL) cooled in an ice-water bath under a nitrogen atmosphere. A solution of 1-(2,4-dichlorophenyl)-2-propanone (570 mg, 2.8 mmol) in tetrahydrofuran (4 mL) was added dropwise over 5 min. The resultant yellow solution was stirred at 5–10 °C for 1 h. Water (10 mL) was carefully added, and the reaction mixture was extracted with ethyl acetate (10 mL). The aqueous phase was acidified to pH 3 with 1 N aqueous HCl, then extracted with ethyl acetate (20 mL). The organic extract was washed with water (10 mL) and brine (10 mL), dried over $MgSO_4$, and concentrated to leave a solid. The solid was triturated with hexanes / ethyl acetate (2:1), collected on a glass frit, and air-dried to give the title compound as a white solid (240 mg). MS: 373 amu (AP^+).

Step B: Preparation of 4-(2,4-Dichlorophenyl)-*N*-(2,4-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine

Acetic acid (50 μL) and methylhydrazine (41 μL) were added to a stirred suspension of α-acetyl-2,4-dichloro-*N*-(2,4-difluorophenyl)benzeneethanethioamide (238 mg, 0.64 mmol) in ethanol (4 mL). The reaction mixture was heated at reflux for 2 h and allowed to cool. Then the reaction mixture was diluted with ethyl acetate (10 mL) and washed with 1 N aqueous NaOH (10 mL), water (10 mL) and brine (10 mL), dried over $MgSO_4$, and concentrated to leave a solid residue. The residue was purified by column chromatography on 5 g of silica gel with a gradient of hexanes/ethyl acetate (2:1 to 1:1) to give the title compound as a solid (170 mg).

^{1}H NMR δ 7.43 (s, 1H), 7.19 (m, 1H), 7.07 (m, 1H), 6.78 (m, 1H), 6.62 (m, 1H), 6.37 (m, 1H), 5.22 (br s, 1H), 3.70 (s, 3H), 2.18 (s, 3H). MS: 368 amu (AP^+).

SYNTHESIS EXAMPLE 5

Preparation of 4-(2-Chloro-4-fluorophenyl)-α-(2,4-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazole-5-methanol (Compound 122)

5-Bromo-4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazole (i.e. the product of Synthesis Example 1, Step B) (0.25 g, 0.82 mmol) was dissolved in anhydrous tetrahydrofuran (12 mL), and the mixture was cooled in a dry ice/acetone bath under a nitrogen atmosphere. A hexane solution of *n*-butyllithium (2.0 M, 0.49 mL, 0.98 mmol) was added dropwise over 5 minutes. After 15 minutes, a solution of 2,4-difluorobenzaldehyde (0.09 mL, 0.82 mmol) in anhydrous tetrahydrofuran (3 mL) was added slowly dropwise, causing the dark red-colored solution to lighten to a yellow color. After 45 minutes, the reaction mixture was quenched by the addition of saturated aqueous NH_4Cl solution (~20 mL) and allowed to warm to ambient temperature. This mixture was extracted with ethyl acetate, and the organic phase was washed with saturated aqueous NH_4Cl solution (25 mL) and with brine, dried over Na_2SO_4, and concentrated to leave a viscous residue. This residue was purified by column chromatography through silica gel eluted with a gradient of ethyl acetate in hexane (7% to 10%) to give the title compound as a white semi-solid (109 mg).

^{1}H NMR δ 7.5 (m, 1H), 7.1 (m, 2H), 7.0 (m, 1H), 6.85 (m, 2H), 6.0 (br s, 1H), 5.9 (s, 1H), 3.8 (s, 3H), 2.1 (s, 3H). MS: 367 amu (AP^+).

SYNTHESIS EXAMPLE 6

Preparation of 4-[[1,3-Dimethyl-4-(2,4,6-trifluorophenyl)-1*H*-pyrazol-5-yl]oxy]-3,5-difluorobenzonitrile (Compound 8)

Step A: Preparation of Methyl 2,4,6-trifluorobenzeneacetate

A solution of 2,4,6-trifluorobenzeneacetic acid (5.00 g, 26.3 mmol) in methanol (25 mL) was stirred at ambient temperature, and thionyl chloride (6 mL, ~3 eq.) was added dropwise, causing the temperature of the reaction mixture to reach 60 °C. The reaction mixture was allowed to cool to ambient temperature and was stirred for 3 h. Water (25 mL) was added with ice cooling. The mixture was extracted with ethyl acetate (2 × 100 mL). The combined organic phases were sequentially washed with water (2×), saturated aqueous sodium bicarbonate solution and brine, and then dried ($MgSO_4$). Concentration provided the title compound as a clear oil (5.38 g).

^{1}H NMR δ 6.68 (m, 2H), 3.72 (s, 3H), 3.66 (s, 2H).

Step B: Preparation of Methyl α-acetyl-2,4,6-trifluorobenzeneacetate

To a commercially obtained tetrahydrofuran solution of lithium bis(trimethylsilyl)amide (1.0 M, 21.0 mL) stirred under a nitrogen atmosphere and cooled to an internal temperature of –65 °C, was added dropwise over 30 minutes a solution of methyl 2,4,6-trifluorobenzeneacetate (i.e. the product of Step A) (2.04 g, 10.0 mmol) dissolved in dry tetrahydrofuran (10 mL). The reaction mixture was stirred for an additional 30 minutes,

and then while maintaining the –65 °C temperature, a solution of freshly distilled acetyl chloride (0.80 mL, 11 mmol) in dry tetrahydrofuran (3 mL) was added dropwise. The reaction mixture was allowed to warm slowly to ambient temperature, and then water (30 mL) was added. The resultant mixture was extracted with ethyl acetate (60 mL). The aqueous phase was acidified with 1 N hydrochloric acid and extracted with ethyl acetate (60 mL). Only the first ethyl acetate extract was retained, because thin layer chromatographic analysis showed the second extract to contain apparent polar impurities besides additional desired product. The first ethyl acetate extract was further sequentially washed with 1 N hydrochloric acid, water and brine, dried ($MgSO_4$), and concentrated to provide the title compound as a clear oil (1.86 g).

^{1}H NMR δ 6.69 (m, 2H), 3.7 (m, 1H and s, 3H), 1.87 (s, 3 H); minor resonances at 13.2 ppm and 4.9 ppm indicated presence of enolic tautomer.

Step C: Preparation of 1,3-Dimethyl-4-(2,4,6-trifluorophenyl)-1*H*-pyrazol-5-ol

To a solution of methyl α-acetyl-2,4,6-trifluorobenzeneacetate (i.e. the product of Step B) (2.46 g, 10.0 mmol) in methanol (15 mL) was added methylhydrazine (0.665 mL, 12.5 mmol), and the mixture was stirred at ambient temperature over 3 days. Aqueous citric acid solution (1 M, 10 mL) was added, and then water (50 mL) was added. The mixture was extracted with ethyl acetate (2 × 50 mL). The combined ethyl acetate extracts were sequentially washed with water and brine, dried ($MgSO_4$), and concentrated to leave a yellow solid. This solid was suspended in a small volume of ethyl acetate (~5 mL), an equal volume of hexanes was gradually added, and the suspension was stirred for 30 minutes. The solid component was collected on a glass frit, washed with small portions of ethyl acetate/ hexanes (1:1 and 1:2 v:v), and allowed to dry in air to provide a white solid (1.02 g). Evaporation of the mother liquor and treatment of the resultant residue with small volumes of ethyl acetate and hexanes as already described provided an additional 0.13 g of solid containing the title compound (1.15 g total). Analysis of the combined solids by LC/MS showed a primary component of mass 242 (AP^+) and a minor component, eluting later by reverse-phase LC, also having a mass of 242 (AP^+), thus being a regioisomer of the title compound. The apparent ratio of components was 94:6.

^{1}H NMR (acetone-d_6) δ 6.95 (m, 2H), 3.52 (s, 3H), 1.98 (s, 3H); 5-hydroxy resonance was not observed in this solvent.

Step D: Preparation of 4-[[1,3-Dimethyl-4-(2,4,6-trifluorophenyl)-1*H*-pyrazol-5-yl]oxy]-3,5-difluorobenzonitrile

A solution of 1,3-dimethyl-4-(2,4,6-trifluorophenyl)-1*H*-pyrazol-5-ol (i.e. the product of Step C) (104 mg, 0.43 mmol) in anhydrous *N*,*N*-dimethylformamide (2.5 mL) was cooled in an ice-water bath under a nitrogen atmosphere, and sodium hydride (60% suspension in mineral oil, 20 mg, 0.46 mmol) was added in one portion. After 15 minutes, 3,4,5-trifluorobenzonitrile (101 mg, 0.64 mmol) was added in one portion. The reaction mixture

was allowed to reach ambient temperature, and then it was heated at 40 °C for 2.5 h. Water (~10 mL) was added, and the mixture was extracted with ethyl acetate (2 × ~10 mL). The combined ethyl acetate extracts were sequentially washed with water (3 × 10 mL) and brine, dried ($MgSO_4$), and concentrated under reduced pressure. Chromatography on silica gel (5 g), eluting with a 2:1 mixture of hexanes–ethyl acetate, afforded a product (51 mg) containing the title compound in a 92:8 mixture with its regioisomer.

^{1}H NMR δ 7.1 (m, 2H), 6.5–6.6 (m, 2H), 3.85 (s, 3H), 2.05 (s, 3H). MS: 380 amu (AP+).

SYNTHESIS EXAMPLE 7

Preparation of 4-(2-Bromo-4-fluorophenyl)-*N*-(2-chloro-6-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine (Compound 240)

Step A: Preparation of 1-(2-Bromo-4-fluorophenyl)-2-propanone

A solution of sodium methoxide in methanol (25%, 34 mL, 157 mmol) was combined with toluene (200 mL). The methanol was then distilled off at 90 °C using a Dean-Stark trap. After the solution was cooled to 70 °C, 2-bromo-4-fluorobenzeneacetonitrile (21.4 g, 100 mmol) dissolved in ethyl acetate (40 mL) was added from a dropping funnel over 20 min with mechanical stirring. At this point additional toluene (150 mL) was added to facilitate stirring of a voluminous light pink precipitate. The reaction mixture was poured into water, and the organic phase was separated. The aqueous phase was acidified and extracted with ethyl acetate. The ethyl acetate phase was dried and concentrated under reduced pressure to provide the intermediate compound α-acetyl-2-bromo-4-fluorobenzene-acetonitrile as a crude oil.

The crude oil was dissolved in sulfuric acid (60%, 170 mL) and refluxed for 6.5 h. The reaction mixture was then extracted with hexanes (2 × 100 mL), and the combined hexane extracts were washed with water and brine, dried ($MgSO_4$) and concentrated under reduced pressure to yield the title compound as a yellow oil (14.7 g), which was used without further purification in Step C.

^{1}H NMR δ 7.33 (m, 1H), 7.18 (m, 1H), 7.01 (m, 1H), 3.85 (s, 2H), 2.23 (s, 3H).

Step B: Preparation of 1-Chloro-3-fluoro-2-isothiocyanatobenzene

To a solution of 2-chloro-6-fluorobenzenamine (5.0 g, 34 mmol) in chlorobenzene (52 mL) was added carbonothioic dichloride (thiophosgene) (5.1 g, 45 mmol) and DMF (0.27 mL). The reaction mixture was refluxed for 2 h and then concentrated to leave the title compound as a brown oil (6.15 g), which was used in Step C without further purification.

^{1}H NMR δ 7.18 (m, 2H), 7.07 (m, 1H).

Step C: Preparation of 4-(2-Bromo-4-fluorophenyl)-*N*-(2-chloro-6-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine

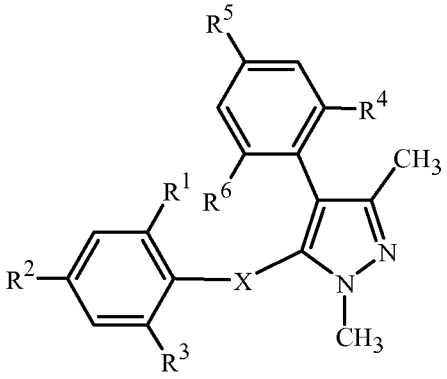
To a solution of potassium *tert*-butoxide (0.41 g, 3.3 mmol) in THF (20 mL) at 0 °C was added a solution of 1-(2-bromo-4-fluorophenyl)-2-propanone (i.e. the product of Step

A) (0.70 g, 3.0 mmol) in THF (10 mL) over 5 minutes. Stirring was continued for 1 h and then the temperature was reduced to −10 °C. A solution of 1-chloro-3-fluoro-2-isothiocyanatobenzene (i.e. the product of Step B) (0.57 g, 3.0 mmol) in THF (10 mL) was added over 6 minutes, and stirring was continued for 15 minutes. Iodomethane (0.54 g, 3.8 mmol) was added, and the cooling bath was removed to provide a reaction mixture containing the intermediate compound α-acetyl-2-bromo-*N*-(2-chloro-6-fluorophenyl)-4-fluorobenzeneethanethioamide. After 5 min, water (0.2 mL, 11 mmol), glacial acetic acid (0.53 mL, 9.1 mmol) and methylhydrazine (0.81 mL, 15 mmol) were added in rapid succession, and the reaction mixture was heated to reflux for 6 h. The crude reaction mixture was then concentrated under reduced pressure and purified by MPLC (0 to 100% ethyl acetate in hexanes as eluent) to provide the title product, a compound of the present invention, as an off-white solid (0.55 g).

^{1}H NMR δ 7.24 (m, 1H), 7.04 (m, 1H), 6.95 (m, 1H), 6.87 (m, 1H), 6.78 (m, 1H), 6.68 (m, 1H), 5.45 (d, 1H), 3.80 (s, 3H), 2.10 (s, 3H).

By the procedures described herein together with methods known in the art, the compounds disclosed in the Tables that follow can be prepared. The following abbreviations are used in the Tables which follow: Me means methyl, MeO means methoxy, EtO means ethoxy, and CN means cyano. Because of symmetry, R^1 can be interchanged with R^3, and R^4 can be interchanged with R^6, if allowed by the definitions of R^1, R^3, R^4 and R^6.

TABLE 1



R^4 is F, R^5 is H, R^6 is H, and X is NH.

R^1	R^2	R^3	R^1	R^2	R^3
F	H	H	F	H	F
F	F	H	F	F	F
F	CN	F	F	MeO	F
F	EtO	F	F	Cl	H
F	Cl	Cl	F	H	Cl
F	Br	H	F	H	Br
F	Cl	F	F	Br	F

R^1	R^2	R^3	R^1	R^2	R^3
F	I	H	F	F	I
F	I	F	F	CN	H
F	MeO	H	F	EtO	H
Cl	H	H	Cl	H	Cl
Cl	Cl	H	Cl	Cl	Cl
Cl	CN	Cl	Cl	MeO	Cl
Cl	EtO	Cl	Cl	F	H
Cl	F	F	Cl	F	Cl
Cl	Br	H	Cl	H	Br
Cl	Br	Br	Cl	Br	Cl
Cl	I	H	Cl	CN	H
Cl	MeO	H	Cl	EtO	H
Br	H	H	Br	F	H
Br	Cl	H	Br	Br	H
Br	F	F	Br	Br	F
Br	Cl	F	Br	F	Cl
Br	Cl	Cl	Br	F	Br
Br	CN	Br	Br	MeO	Br
Br	EtO	Br	Br	CN	H
Br	MeO	H	Br	EtO	H
Br	I	H	I	H	H
I	F	H	I	F	F
I	Cl	F	I	Cl	Cl
Br	H	Cl	Br	H	Br
I	H	F	I	H	Cl
Me	H	H	Me	H	F
Me	F	H	Me	F	F
Me	CN	F	Me	MeO	F
Me	EtO	F	Me	Cl	H
Me	Cl	Cl	Me	H	Cl
Me	Br	H	Me	H	Br
Me	Cl	F	Me	Br	F
Me	I	H	Me	F	I
Me	I	F	Me	CN	H
Me	MeO	H	Me	EtO	H
Me	H	Me	Me	Cl	Me

The present disclosure also includes Tables 2 through 180, each of which is constructed the same as Table 1 above, except that the row heading in Table 1 (i.e. "R^4 is F, R^5 is H, R^6 is H, and X is NH.") is replaced with the respective row heading shown below. For Example, in Table 2 the row heading is "R^4 is F, R^5 is H, R^6 is F, and X is NH.", and R^4, R^5, and R^6 are as defined in Table 1 above. Thus, the first entry in Table 2 specifically discloses 4-(2,6-difluorophenyl)-*N*-(2-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine).

Table	Row Heading	Table	Row Heading
2	R^4 is F, R^5 is H, R^6 is F, and X is NH.	92	R^4 is Cl, R^5 is F, R^6 is H, and X is O.
3	R^4 is F, R^5 is H, R^6 is Cl, and X is NH.	93	R^4 is Cl, R^5 is F, R^6 is Cl, and X is O.
4	R^4 is F, R^5 is H, R^6 is Br, and X is NH.	94	R^4 is Cl, R^5 is I, R^6 is H, and X is O.
5	R^4 is F, R^5 is Br, R^6 is H, and X is NH.	95	R^4 is Cl, R^5 is EtO, R^6 is Cl, and X is O.
6	R^4 is F, R^5 is Br, R^6 is F, and X is NH.	96	R^4 is Cl, R^5 is EtO, R^6 is H, and X is O.
7	R^4 is F, R^5 is Cl, R^6 is Cl, and X is NH.	97	R^4 is Cl, R^5 is MeO, R^6 is Cl, and X is O.
8	R^4 is F, R^5 is Cl, R^6 is F, and X is NH.	98	R^4 is Cl, R^5 is MeO, R^6 is H, and X is O.
9	R^4 is F, R^5 is Cl, R^6 is H, and X is NH.	99	R^4 is Br, R^5 is H, R^6 is H, and X is O.
10	R^4 is F, R^5 is -CN, R^6 is F, and X is NH.	100	R^4 is Br, R^5 is Br, R^6 is H, and X is O.
11	R^4 is F, R^5 is -CN, R^6 is H, and X is NH.	101	R^4 is Br, R^5 is Br, R^6 is F, and X is O.
12	R^4 is F, R^5 is F, R^6 is H, and X is NH.	102	R^4 is Br, R^5 is Cl, R^6 is H, and X is O.
13	R^4 is F, R^5 is F, R^6 is F, and X is NH.	103	R^4 is Br, R^5 is Cl, R^6 is F, and X is O.
14	R^4 is F, R^5 is F, R^6 is I, and X is NH.	104	R^4 is Br, R^5 is Cl, R^6 is Cl, and X is O.
15	R^4 is F, R^5 is I, R^6 is H, and X is NH.	105	R^4 is Br, R^5 is CN, R^6 is Br, and X is O.
16	R^4 is F, R^5 is I, R^6 is F, and X is NH.	106	R^4 is Br, R^5 is CN, R^6 is H, and X is O.
17	R^4 is F, R^5 is EtO, R^6 is F, and X is NH.	107	R^4 is Br, R^5 is F, R^6 is F, and X is O.
18	R^4 is F, R^5 is EtO, R^6 is H, and X is NH.	108	R^4 is Br, R^5 is F, R^6 is H, and X is O.
19	R^4 is F, R^5 is MeO, R^6 is F, and X is NH.	109	R^4 is Br, R^5 is F, R^6 is Cl, and X is O.
20	R^4 is F, R^5 is MeO, R^6 is H, and X is NH.	110	R^4 is Br, R^5 is F, R^6 is Br, and X is O.
21	R^4 is Cl, R^5 is H, R^6 is H, and X is NH.	111	R^4 is Br, R^5 is I, R^6 is H, and X is O.
22	R^4 is Cl, R^5 is H, R^6 is Cl, and X is NH.	112	R^4 is Br, R^5 is EtO, R^6 is Br, and X is O.
23	R^4 is Cl, R^5 is H, R^6 is Br, and X is NH.	113	R^4 is Br, R^5 is EtO, R^6 is H, and X is O.
24	R^4 is Cl, R^5 is Br, R^6 is H, and X is NH.	114	R^4 is Br, R^5 is MeO, R^6 is Br, and X is O.
25	R^4 is Cl, R^5 is Br, R^6 is Br, and X is NH.	115	R^4 is Br, R^5 is MeO, R^6 is H, and X is O.
26	R^4 is Cl, R^5 is Br, R^6 is Cl, and X is NH.	116	R^4 is I, R^5 is H, R^6 is H, and X is O.
27	R^4 is Cl, R^5 is Cl, R^6 is H, and X is NH.	117	R^4 is I, R^5 is Cl, R^6 is F, and X is O.
28	R^4 is Cl, R^5 is Cl, R^6 is Cl, and X is NH.	118	R^4 is I, R^5 is Cl, R^6 is Cl, and X is O.
29	R^4 is Cl, R^5 is -CN, R^6 is Cl, and X is NH.	119	R^4 is I, R^5 is F, R^6 is H, and X is O.
30	R^4 is Cl, R^5 is -CN, R^6 is H, and X is NH.	120	R^4 is I, R^5 is F, R^6 is F, and X is O.
31	R^4 is Cl, R^5 is F, R^6 is F, and X is NH.	121	R^4 is F, R^5 is H, R^6 is H, and X is CHOH.
32	R^4 is Cl, R^5 is F, R^6 is H, and X is NH.	122	R^4 is F, R^5 is H, R^6 is F, and X is CHOH.

Table	Row Heading
33	R^4 is Cl, R^5 is F, R^6 is Cl, and X is NH.
34	R^4 is Cl, R^5 is I, R^6 is H, and X is NH.
35	R^4 is Cl, R^5 is EtO, R^6 is Cl, and X is NH.
36	R^4 is Cl, R^5 is EtO, R^6 is H, and X is NH.
37	R^4 is Cl, R^5 is MeO, R^6 is Cl, and X is NH.
38	R^4 is Cl, R^5 is MeO, R^6 is H, and X is NH.
39	R^4 is Br, R^5 is H, R^6 is H, and X is NH.
40	R^4 is Br, R^5 is Br, R^6 is H, and X is NH.
41	R^4 is Br, R^5 is Br, R^6 is F, and X is NH.
42	R^4 is Br, R^5 is Cl, R^6 is H, and X is NH.
43	R^4 is Br, R^5 is Cl, R^6 is F, and X is NH.
44	R^4 is Br, R^5 is Cl, R^6 is Cl, and X is NH.
45	R^4 is Br, R^5 is -CN, R^6 is Br, and X is NH.
46	R^4 is Br, R^5 is -CN, R^6 is H, and X is NH.
47	R^4 is Br, R^5 is F, R^6 is F, and X is NH.
48	R^4 is Br, R^5 is F, R^6 is H, and X is NH.
49	R^4 is Br, R^5 is F, R^6 is Cl, and X is NH.
50	R^4 is Br, R^5 is F, R^6 is Br, and X is NH.
51	R^4 is Br, R^5 is I, R^6 is H, and X is NH.
52	R^4 is Br, R^5 is EtO, R^6 is Br, and X is NH.
53	R^4 is Br, R^5 is EtO, R^6 is H, and X is NH.
54	R^4 is Br, R^5 is MeO, R^6 is Br, and X is NH.
55	R^4 is Br, R^5 is MeO, R^6 is H, and X is NH.
56	R^4 is I, R^5 is H, R^6 is H, and X is NH.
57	R^4 is I, R^5 is Cl, R^6 is F, and X is NH.
58	R^4 is I, R^5 is Cl, R^6 is Cl, and X is NH.
59	R^4 is I, R^5 is F, R^6 is H, and X is NH.
60	R^4 is I, R^5 is F, R^6 is F, and X is NH.
61	R^4 is F, R^5 is H, R^6 is H, and X is O.
62	R^4 is F, R^5 is H, R^6 is F, and X is O.
63	R^4 is F, R^5 is H, R^6 is Cl, and X is O.
64	R^4 is F, R^5 is H, R^6 is Br, and X is O.
123	R^4 is F, R^5 is H, R^6 is Cl, and X is CHOH.
124	R^4 is F, R^5 is H, R^6 is Br, and X is CHOH.
125	R^4 is F, R^5 is Br, R^6 is H, and X is CHOH.
126	R^4 is F, R^5 is Br, R^6 is F, and X is CHOH.
127	R^4 is F, R^5 is Cl, R^6 is Cl, and X is CHOH.
128	R^4 is F, R^5 is Cl, R^6 is F, and X is CHOH.
129	R^4 is F, R^5 is Cl, R^6 is H, and X is CHOH.
130	R^4 is F, R^5 is CN, R^6 is F, and X is CHOH.
131	R^4 is F, R^5 is CN, R^6 is H, and X is CHOH.
132	R^4 is F, R^5 is F, R^6 is H, and X is CHOH.
133	R^4 is F, R^5 is F, R^6 is F, and X is CHOH.
134	R^4 is F, R^5 is F, R^6 is I, and X is CHOH.
135	R^4 is F, R^5 is I, R^6 is H, and X is CHOH.
136	R^4 is F, R^5 is I, R^6 is F, and X is CHOH.
137	R^4 is F, R^5 is EtO, R^6 is F, and X is CHOH.
138	R^4 is F, R^5 is EtO, R^6 is H, and X is CHOH.
139	R^4 is F, R^5 is MeO, R^6 is F, and X is CHOH.
140	R^4 is F, R^5 is MeO, R^6 is H, and X is CHOH.
141	R^4 is Cl, R^5 is H, R^6 is H, and X is CHOH.
142	R^4 is Cl, R^5 is H, R^6 is Cl, and X is CHOH.
143	R^4 is Cl, R^5 is H, R^6 is Br, and X is CHOH.
144	R^4 is Cl, R^5 is Br, R^6 is H, and X is CHOH.
145	R^4 is Cl, R^5 is Br, R^6 is Br, and X is CHOH.
146	R^4 is Cl, R^5 is Br, R^6 is Cl, and X is CHOH.
147	R^4 is Cl, R^5 is Cl, R^6 is H, and X is CHOH.
148	R^4 is Cl, R^5 is Cl, R^6 is Cl, and X is CHOH.
149	R^4 is Cl, R^5 is CN, R^6 is Cl, and X is CHOH.
150	R^4 is Cl, R^5 is CN, R^6 is H, and X is CHOH.
151	R^4 is Cl, R^5 is F, R^6 is F, and X is CHOH.
152	R^4 is Cl, R^5 is F, R^6 is H, and X is CHOH.
153	R^4 is Cl, R^5 is F, R^6 is Cl, and X is CHOH.
154	R^4 is Cl, R^5 is I, R^6 is H, and X is CHOH.

Table	Row Heading
65	R^4 is F, R^5 is Br, R^6 is H, and X is O.
66	R^4 is F, R^5 is Br, R^6 is F, and X is O.
67	R^4 is F, R^5 is Cl, R^6 is Cl, and X is O.
68	R^4 is F, R^5 is Cl, R^6 is F, and X is O.
69	R^4 is F, R^5 is Cl, R^6 is H, and X is O.
70	R^4 is F, R^5 is CN, R^6 is F, and X is O.
71	R^4 is F, R^5 is CN, R^6 is H, and X is O.
72	R^4 is F, R^5 is F, R^6 is H, and X is O.
73	R^4 is F, R^5 is F, R^6 is F, and X is O.
74	R^4 is F, R^5 is F, R^6 is I, and X is O.
75	R^4 is F, R^5 is I, R^6 is H, and X is O.
76	R^4 is F, R^5 is I, R^6 is F, and X is O.
77	R^4 is F, R^5 is EtO, R^6 is F, and X is O.
78	R^4 is F, R^5 is EtO, R^6 is H, and X is O.
79	R^4 is F, R^5 is MeO, R^6 is F, and X is O.
80	R^4 is F, R^5 is MeO, R^6 is H, and X is O.
81	R^4 is Cl, R^5 is H, R^6 is H, and X is O.
82	R^4 is Cl, R^5 is H, R^6 is Cl, and X is O.
83	R^4 is Cl, R^5 is H, R^6 is Br, and X is O.
84	R^4 is Cl, R^5 is Br, R^6 is H, and X is O.
85	R^4 is Cl, R^5 is Br, R^6 is Br, and X is O.
86	R^4 is Cl, R^5 is Br, R^6 is Cl, and X is O.
87	R^4 is Cl, R^5 is Cl, R^6 is H, and X is O.
88	R^4 is Cl, R^5 is Cl, R^6 is Cl, and X is O.
89	R^4 is Cl, R^5 is CN, R^6 is Cl, and X is O.
90	R^4 is Cl, R^5 is CN, R^6 is H, and X is O.
91	R^4 is Cl, R^5 is F, R^6 is F, and X is O.
155	R^4 is Cl, R^5 is EtO, R^6 is Cl, and X is CHOH.
156	R^4 is Cl, R^5 is EtO, R^6 is H, and X is CHOH.
157	R^4 is Cl, R^5 is MeO, R^6 is Cl, and X is CHOH.
158	R^4 is Cl, R^5 is MeO, R^6 is H, and X is CHOH.
159	R^4 is Br, R^5 is H, R^6 is H, and X is CHOH.
160	R^4 is Br, R^5 is Br, R^6 is H, and X is CHOH.
161	R^4 is Br, R^5 is Br, R^6 is F, and X is CHOH.
162	R^4 is Br, R^5 is Cl, R^6 is H, and X is CHOH.
163	R^4 is Br, R^5 is Cl, R^6 is F, and X is CHOH.
164	R^4 is Br, R^5 is Cl, R^6 is Cl, and X is CHOH.
165	R^4 is Br, R^5 is CN, R^6 is Br, and X is CHOH.
166	R^4 is Br, R^5 is CN, R^6 is H, and X is CHOH.
167	R^4 is Br, R^5 is F, R^6 is F, and X is CHOH.
168	R^4 is Br, R^5 is F, R^6 is H, and X is CHOH.
169	R^4 is Br, R^5 is F, R^6 is Cl, and X is CHOH.
170	R^4 is Br, R^5 is F, R^6 is Br, and X is CHOH.
171	R^4 is Br, R^5 is I, R^6 is H, and X is CHOH.
172	R^4 is Br, R^5 is EtO, R^6 is Br, and X is CHOH.
173	R^4 is Br, R^5 is EtO, R^6 is H, and X is CHOH.
174	R^4 is Br, R^5 is MeO, R^6 is Br, and X is CHOH.
175	R^4 is Br, R^5 is MeO, R^6 is H, and X is CHOH.
176	R^4 is I, R^5 is H, R^6 is H, and X is CHOH.
177	R^4 is I, R^5 is Cl, R^6 is F, and X is CHOH.
178	R^4 is I, R^5 is Cl, R^6 is Cl, and X is CHOH.
179	R^4 is I, R^5 is F, R^6 is H, and X is CHOH.
180	R^4 is I, R^5 is F, R^6 is F, and X is CHOH.

Formulation/Utility

A compound selected from compounds of Formula **1**, *N*-oxides, and salts thereof, or a mixture (i.e. composition) comprising the compound with at least one additional fungicidal compound as described in the Summary of the Invention, will generally be used to provide fungicidal active ingredients in further compositions, i.e. formulations, with at least one additional component selected from the group consisting of surfactants, solid diluents and

liquid diluents, which serves as a carrier. The formulation or composition ingredients are selected to be consistent with the physical properties of the active ingredients, mode of application and environmental factors such as soil type, moisture and temperature.

The mixtures of component (a) (i.e. at least one compound of Formula **1**, *N*-oxides, or salts thereof) with component (b) (e.g., selected from (b1) to (b46) and salts thereof as described above) and/or one or more other biologically active compound or agent (i.e. insecticides, other fungicides, nematocides, acaricides, herbicides and other biological agents) can be formulated in a number of ways, including:

(i) component (a), component (b) and/or one or more other biologically active compounds or agents can be formulated separately and applied separately or applied simultaneously in an appropriate weight ratio, e.g., as a tank mix; or

(ii) component (a), component (b) and/or one or more other biologically active compounds or agents can be formulated together in the proper weight ratio.

Useful formulations include both liquid and solid compositions. Liquid compositions include solutions (including emulsifiable concentrates), suspensions, emulsions (including microemulsions and/or suspoemulsions) and the like, which optionally can be thickened into gels. The general types of aqueous liquid compositions are soluble concentrate, suspension concentrate, capsule suspension, concentrated emulsion, microemulsion and suspo-emulsion. The general types of nonaqueous liquid compositions are emulsifiable concentrate, microemulsifiable concentrate, dispersible concentrate and oil dispersion.

The general types of solid compositions are dusts, powders, granules, pellets, prills, pastilles, tablets, filled films (including seed coatings) and the like, which can be water-dispersible ("wettable") or water-soluble. Films and coatings formed from film-forming solutions or flowable suspensions are particularly useful for seed treatment. Active ingredient can be (micro)encapsulated and further formed into a suspension or solid formulation; alternatively the entire formulation of active ingredient can be encapsulated (or "overcoated"). Encapsulation can control or delay release of the active ingredient. An emulsifiable granule combines the advantages of both an emulsifiable concentrate formulation and a dry granular formulation. High-strength compositions are primarily used as intermediates for further formulation.

Of note is a composition embodiment wherein granules of a solid composition comprising a compound of Formula **1** (or an *N*-oxide or salt thereof) is mixed with granules of a solid composition comprising component (b). These mixtures can be further mixed with granules comprising additional agricultural protectants. Alternatively, two or more agricultural protectants (e.g., a component (a) (Formula **1**) compound, a component (b) compound, an agricultural protectant other than component (a) or (b)) can be combined in the solid composition of one set of granules, which is then mixed with one or more sets of granules of solid compositions comprising one or more additional agricultural protectants.

These granule mixtures can be in accordance with the general granule mixture disclosure of PCT Patent Publication WO 94/24861 or more preferably the homogeneous granule mixture teaching of U.S. Patent 6,022,552.

Sprayable formulations are typically extended in a suitable medium before spraying. Such liquid and solid formulations are formulated to be readily diluted in the spray medium, usually water. Spray volumes can range from about from about one to several thousand liters per hectare, but more typically are in the range from about ten to several hundred liters per hectare. Sprayable formulations can be tank mixed with water or another suitable medium for foliar treatment by aerial or ground application, or for application to the growing medium of the plant. Liquid and dry formulations can be metered directly into drip irrigation systems or metered into the furrow during planting. Liquid and solid formulations can be applied onto seeds of crops and other desirable vegetation as seed treatments before planting to protect developing roots and other subterranean plant parts and/or foliage through systemic uptake.

The formulations will typically contain effective amounts of active ingredient, diluent and surfactant within the following approximate ranges which add up to 100 percent by weight.

	Weight Percent		
	Active Ingredient	Diluent	Surfactant
Water-Dispersible and Water-soluble Granules, Tablets and Powders	0.001–90	0–99.999	0–15
Oil Dispersions, Suspensions, Emulsions, Solutions (including Emulsifiable Concentrates)	1–50	40–99	0–50
Dusts	1–25	70–99	0–5
Granules and Pellets	0.001–99	5–99.999	0–15
High Strength Compositions	90–99	0–10	0–2

Solid diluents include, for example, clays such as bentonite, montmorillonite, attapulgite and kaolin, gypsum, cellulose, titanium dioxide, zinc oxide, starch, dextrin, sugars (e.g., lactose, sucrose), silica, talc, mica, diatomaceous earth, urea, calcium carbonate, sodium carbonate and bicarbonate, and sodium sulfate. Typical solid diluents are described in Watkins et al., *Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers*, 2nd Ed., Dorland Books, Caldwell, New Jersey.

Liquid diluents include, for example, water, *N*,*N*-dimethylalkanamides (e.g., *N*,*N*-dimethylformamide), limonene, dimethyl sulfoxide, *N*-alkylpyrrolidones (e.g.,

N-methylpyrrolidinone), ethylene glycol, triethylene glycol, propylene glycol, dipropylene glycol, polypropylene glycol, propylene carbonate, butylene carbonate, paraffins (e.g., white mineral oils, normal paraffins, isoparaffins), alkylbenzenes, alkylnaphthalenes, glycerine, glycerol triacetate, sorbitol, triacetin, aromatic hydrocarbons, dearomatized aliphatics, alkylbenzenes, alkylnaphthalenes, ketones such as cyclohexanone, 2-heptanone, isophorone and 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone, acetates such as isoamyl acetate, hexyl acetate, heptyl acetate, octyl acetate, nonyl acetate, tridecyl acetate and isobornyl acetate, other esters such as alkylated lactate esters, dibasic esters and γ-butyrolactone, and alcohols, which can be linear, branched, saturated or unsaturated, such as methanol, ethanol, *n*-propanol, isopropyl alcohol, *n*-butanol, isobutyl alcohol, *n*-hexanol, 2-ethylhexanol, *n*-octanol, decanol, isodecyl alcohol, isooctadecanol, cetyl alcohol, lauryl alcohol, tridecyl alcohol, oleyl alcohol, cyclohexanol, tetrahydrofurfuryl alcohol, diacetone alcohol and benzyl alcohol. Liquid diluents also include glycerol esters of saturated and unsaturated fatty acids (typically C_6–C_{22}), such as plant seed and fruit oils (e.g., oils of olive, castor, linseed, sesame, corn (maize), peanut, sunflower, grapeseed, safflower, cottonseed, soybean, rapeseed, coconut and palm kernel), animal-sourced fats (e.g., beef tallow, pork tallow, lard, cod liver oil, fish oil), and mixtures thereof. Liquid diluents also include alkylated fatty acids (e.g., methylated, ethylated, butylated) wherein the fatty acids may be obtained by hydrolysis of glycerol esters from plant and animal sources, and can be purified by distillation. Typical liquid diluents are described in Marsden, *Solvents Guide*, 2nd Ed., Interscience, New York, 1950.

The solid and liquid compositions of the present invention often include one or more surfactants. When added to a liquid, surfactants (also known as "surface-active agents") generally modify, most often reduce, the surface tension of the liquid. Depending on the nature of the hydrophilic and lipophilic groups in a surfactant molecule, surfactants can be useful as wetting agents, dispersants, emulsifiers or defoaming agents.

Surfactants can be classified as nonionic, anionic or cationic. Nonionic surfactants useful for the present compositions include, but are not limited to: alcohol alkoxylates such as alcohol alkoxylates based on natural and synthetic alcohols (which may be branched or linear) and prepared from the alcohols and ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide or mixtures thereof; amine ethoxylates, alkanolamides and ethoxylated alkanolamides; alkoxylated triglycerides such as ethoxylated soybean, castor and rapeseed oils; alkylphenol alkoxylates such as octylphenol ethoxylates, nonylphenol ethoxylates, dinonyl phenol ethoxylates and dodecyl phenol ethoxylates (prepared from the phenols and ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide or mixtures thereof); block polymers prepared from ethylene oxide or propylene oxide and reverse block polymers where the terminal blocks are prepared from propylene oxide; ethoxylated fatty acids; ethoxylated fatty esters and oils; ethoxylated methyl esters; ethoxylated tristyrylphenol (including those prepared from

ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide or mixtures thereof); fatty acid esters, glycerol esters, lanolin-based derivatives, polyethoxylate esters such as polyethoxylated sorbitan fatty acid esters, polyethoxylated sorbitol fatty acid esters and polyethoxylated glycerol fatty acid esters; other sorbitan derivatives such as sorbitan esters; polymeric surfactants such as random copolymers, block copolymers, alkyd peg (polyethylene glycol) resins, graft or comb polymers and star polymers; polyethylene glycols (pegs); polyethylene glycol fatty acid esters; silicone-based surfactants; and sugar-derivatives such as sucrose esters, alkyl polyglycosides and alkyl polysaccharides.

Useful anionic surfactants include, but are not limited to: alkylaryl sulfonic acids and their salts; carboxylated alcohol or alkylphenol ethoxylates; diphenyl sulfonate derivatives; lignin and lignin derivatives such as lignosulfonates; maleic or succinic acids or their anhydrides; olefin sulfonates; phosphate esters such as phosphate esters of alcohol alkoxylates, phosphate esters of alkylphenol alkoxylates and phosphate esters of styryl phenol ethoxylates; protein-based surfactants; sarcosine derivatives; styryl phenol ether sulfate; sulfates and sulfonates of oils and fatty acids; sulfates and sulfonates of ethoxylated alkylphenols; sulfates of alcohols; sulfates of ethoxylated alcohols; sulfonates of amines and amides such as *N*,*N*-alkyltaurates; sulfonates of benzene, cumene, toluene, xylene, and dodecyl and tridecylbenzenes; sulfonates of condensed naphthalenes; sulfonates of naphthalene and alkyl naphthalene; sulfonates of fractionated petroleum; sulfosuccinamates; and sulfosuccinates and their derivatives such as dialkyl sulfosuccinate salts.

Useful cationic surfactants include, but are not limited to: amides and ethoxylated amides; amines such as *N*-alkyl propanediamines, tripropylenetriamines and dipropylenetetramines, and ethoxylated amines, ethoxylated diamines and propoxylated amines (prepared from the amines and ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide or mixtures thereof); amine salts such as amine acetates and diamine salts; quaternary ammonium salts such as quaternary salts, ethoxylated quaternary salts and diquaternary salts; and amine oxides such as alkyldimethylamine oxides and bis-(2-hydroxyethyl)-alkylamine oxides.

Also useful for the present compositions are mixtures of nonionic and anionic surfactants or mixtures of nonionic and cationic surfactants. Nonionic, anionic and cationic surfactants and their recommended uses are disclosed in a variety of published references including *McCutcheon's Emulsifiers and Detergents*, annual American and International Editions published by McCutcheon's Division, The Manufacturing Confectioner Publishing Co.; Sisely and Wood, *Encyclopedia of Surface Active Agents*, Chemical Publ. Co., Inc., New York, 1964; and A. S. Davidson and B. Milwidsky, *Synthetic Detergents*, Seventh Edition, John Wiley and Sons, New York, 1987.

Compositions of this invention may also contain formulation auxiliaries and additives, known to those skilled in the art as formulation aids (some of which may be considered to

also function as solid diluents, liquid diluents or surfactants). Such formulation auxiliaries and additives may control: pH (buffers), foaming during processing (antifoams such polyorganosiloxanes), sedimentation of active ingredients (suspending agents), viscosity (thixotropic thickeners), in-container microbial growth (antimicrobials), product freezing (antifreezes), color (dyes/pigment dispersions), wash-off (film formers or stickers), evaporation (evaporation retardants), and other formulation attributes. Film formers include, for example, polyvinyl acetates, polyvinyl acetate copolymers, polyvinylpyrrolidone-vinyl acetate copolymer, polyvinyl alcohols, polyvinyl alcohol copolymers and waxes. Examples of formulation auxiliaries and additives include those listed in *McCutcheon's Volume 2: Functional Materials*, annual International and North American editions published by McCutcheon's Division, The Manufacturing Confectioner Publishing Co.; and PCT Publication WO 03/024222.

The compounds of Formula **1** and any other active ingredients are typically incorporated into the present compositions by dissolving the active ingredient in a solvent or by grinding in a liquid or dry diluent. Solutions, including emulsifiable concentrates, can be prepared by simply mixing the ingredients. If the solvent of a liquid composition intended for use as an emulsifiable concentrate is water-immiscible, an emulsifier is typically added to emulsify the active-containing solvent upon dilution with water. Active ingredient slurries, with particle diameters of up to 2,000 μm can be wet milled using media mills to obtain particles with average diameters below 3 μm. Aqueous slurries can be made into finished suspension concentrates (see, for example, U.S. 3,060,084) or further processed by spray drying to form water-dispersible granules. Dry formulations usually require dry milling processes, which produce average particle diameters in the 2 to 10 μm range. Dusts and powders can be prepared by blending and usually grinding (such as with a hammer mill or fluid-energy mill). Granules and pellets can be prepared by spraying the active material upon preformed granular carriers or by agglomeration techniques. See Browning, "Agglomeration", *Chemical Engineering*, December 4, 1967, pp 147–48, *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 4th Ed., McGraw-Hill, New York, 1963, pages 8–57 and following, and WO 91/13546. Pellets can be prepared as described in U.S. 4,172,714. Water-dispersible and water-soluble granules can be prepared as taught in U.S. 4,144,050, U.S. 3,920,442 and DE 3,246,493. Tablets can be prepared as taught in U.S. 5,180,587, U.S. 5,232,701 and U.S. 5,208,030. Films can be prepared as taught in GB 2,095,558 and U.S. 3,299,566.

For further information regarding the art of formulation, see T. S. Woods, "The Formulator's Toolbox – Product Forms for Modern Agriculture" in *Pesticide Chemistry and Bioscience, The Food–Environment Challenge*, T. Brooks and T. R. Roberts, Eds., Proceedings of the 9th International Congress on Pesticide Chemistry, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999, pp. 120–133. See also U.S. 3,235,361, Col. 6, line 16 through

Col. 7, line 19 and Examples 10–41; U.S. 3,309,192, Col. 5, line 43 through Col. 7, line 62 and Examples 8, 12, 15, 39, 41, 52, 53, 58, 132, 138–140, 162–164, 166, 167 and 169–182; U.S. 2,891,855, Col. 3, line 66 through Col. 5, line 17 and Examples 1–4; Klingman, *Weed Control as a Science*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, pp 81–96; Hance et al., *Weed Control Handbook*, 8th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1989; and *Developments in formulation technology*, PJB Publications, Richmond, UK, 2000.

In the following Examples, all percentages are by weight and all formulations are prepared in conventional ways. Compound numbers refer to compounds in Index Table A. Without further elaboration, it is believed that one skilled in the art using the preceding description can utilize the present invention to its fullest extent. The following Examples are, therefore, to be construed as merely illustrative, and not limiting of the disclosure in any way whatsoever. Percentages are by weight except where otherwise indicated.

Example A

High Strength Concentrate

Compound 47	49.3%
penthiopyrad	49.2%
silica aerogel	0.5%
synthetic amorphous fine silica	1.0%

Example B

Wettable Powder

Compound 81	43.0%
quinoxyfen	22.0%
dodecylphenol polyethylene glycol ether	2.0%
sodium ligninsulfonate	4.0%
sodium silicoaluminate	6.0%
montmorillonite (calcined)	23.0%

Example C

Granule

Compound 136	7.5%
epoxiconazole	2.5%
attapulgite granules (low volatile matter, 0.71/0.30 mm; U.S.S. No. 25–50 sieves)	90.0%

Example D

Extruded Pellet

Compound 144	8.0%
spiroxamine	17.0%
anhydrous sodium sulfate	10.0%
crude calcium ligninsulfonate	5.0%
sodium alkylnaphthalenesulfonate	1.0%
calcium/magnesium bentonite	59.0%

Example E

Emulsifiable Concentrate

Compound 161	5.0%
azoxystrobin	5.0%
polyoxyethylene sorbitol hexoleate	20.0%
C_6–C_{10} fatty acid methyl ester	70.0%

Example F

Microemulsion

Compound 195	3.3%
picoxystrobin	1.7%
polyvinylpyrrolidone-vinyl acetate copolymer	30.0%
alkylpolyglycoside	30.0%
glyceryl monooleate	15.0%
water	20.0%

Example G

Seed Treatment

Compound 238	4.00%
iprodione	16.00%
polyvinylpyrrolidone-vinyl acetate copolymer	5.00%
montan acid wax	5.00%
calcium ligninsulfonate	1.00%
polyoxyethylene/polyoxypropylene block copolymers	1.00%
stearyl alcohol (POE 20)	2.00%
polyorganosilane	0.20%
colorant red dye	0.05%
water	65.75%

Example H

Emulsifiable Concentrate

Compound 239	10.0%
polyoxyethylene sorbitol hexoleate	20.0%
C_6–C_{10} fatty acid methyl ester	70.0%

Formulations such as those in the Formulation Table are typically diluted with water to form aqueous compositions before application. Aqueous compositions for direct applications to the plant or portion thereof (e.g., spray tank compositions) typically comprise at least about 1 ppm or more (e.g., from 1 ppm to 100 ppm) of fungicidally active compounds according to the present invention.

Examples of component (b) fungicidal compounds include acibenzolar-*S*-methyl, aldimorph, ametoctradin, amisulbrom, anilazine, azaconazole, azoxystrobin, benalaxyl, benalaxyl-M, benodanil, benomyl, benthiavalicarb, benthiavalicarb-isopropyl, bethoxazin, binapacryl, biphenyl, bitertanol, bixafen, blasticidin-S, boscalid, bromuconazole, bupirimate, buthiobate, carboxin, carpropamid, captafol, captan, carbendazim, chloroneb, chlorothalonil, chlozolinate, clotrimazole, copper salts such as Bordeaux mixture (tribasic copper sulfate), copper hydroxide and copper oxychloride, cyazofamid, cyflufenamid, cymoxanil, cyproconazole, cyprodinil, dichlofluanid, diclocymet, diclomezine, dicloran, diethofencarb, difenoconazole, diflumetorim, dimethirimol, dimethomorph, dimoxystrobin, diniconazole, diniconazole-M, dinocap, dithianon, dodemorph, dodine, edifenphos, enestroburin, epoxiconazole, etaconazole, ethaboxam, ethirimol, etridiazole, famoxadone, fenamidone, fenarimol, fenbuconazole, fenfuram, fenhexamid, fenoxanil, fenpiclonil, fenpropidin, fenpropimorph, fenpyrazamine, fentin acetate, fentin chloride, fentin hydroxide, ferbam, ferimzone, fluazinam, fludioxonil, flumetover, flumorph, fluopicolide (also known as picobenzamid), fluopyram, fluoroimide, fluoxastrobin, fluquinconazole, flusilazole, flusulfamide, flutianil (2-[[2-fluoro-5-(trifluoromethyl)phenyl]thio]-2-[3-(2-methoxy-phenyl)-2-thiazolidinylidene]acetonitrile), flutolanil, flutriafol, fluxapyroxad, folpet, fosetyl-aluminum, fuberidazole, furalaxyl, furametpyr, hexaconazole, hymexazol, guazatine, imazalil, imibenconazole, iminoctadine, iodocarb, ipconazole, iprobenfos, iprodione, iprovalicarb, isoprothiolane, isopyrazam, isotianil, kasugamycin, kresoxim-methyl, mancozeb, mandipropamid, maneb, mepronil, meptyldinocap, metalaxyl, metalaxyl-M, metconazole, methasulfocarb, metiram, metominostrobin, mepanipyrim, metrafenone, myclobutanil, naftifine, neo-asozin (ferric methanearsonate), nuarimol, octhilinone, ofurace, orysastrobin, oxadixyl, oxolinic acid, oxpoconazole, oxycarboxin, oxytetracycline, penconazole, pencycuron, penflufen, penthiopyrad, pefurazoate, phosphorous acid and salts thereof, phthalide, picoxystrobin, piperalin, polyoxin, probenazole, prochloraz, procymidone, propamocarb, propamocarb-hydrochloride, propiconazole, propineb, proquinazid, prothioconazole, pyraclostrobin, pyrametostrobin, pyraoxystrobin, pyrazophos,

pyribencarb, pyributicarb, pyrifenox, pyrimethanil, pyriofenone, pyroquilon, pyrrolnitrin, quinconazole, quinomethionate, quinoxyfen, quintozene, sedaxane, silthiofam, simeconazole, spiroxamine, streptomycin, sulfur, tebuconazole, tebufloquin, tecloftalam, tecnazene, terbinafine, tetraconazole, thiabendazole, thifluzamide, thiophanate, thiophanate-methyl, thiram, tiadinil, tolclofos-methyl, tolylfluanid, triadimefon, triadimenol, triarimol, triazoxide, tricyclazole, tridemorph, triflumizole, tricyclazole, trifloxystrobin, triforine, trimorphamide, triticonazole, uniconazole, validamycin, valifenalate (valiphenal), vinclozolin, zineb, ziram, zoxamide, *N*'-[4-[4-chloro-3-(trifluoromethyl)phenoxy]-2,5-dimethylphenyl]-*N*-ethyl-*N*-methylmethanimidamide, 5-chloro-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-7-(4-methylpiperidin-1-yl)[1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pyrimidine (BAS600), *N*-[2-[4-[[3-(4-chlorophenyl)-2-propyn-1-yl]oxy]-3-methoxyphenyl]ethyl]-3-methyl-2-[(methylsulfonyl)-amino]butanamide, *N*-[2-[4-[[3-(4-chlorophenyl)-2-propyn-1-yl]oxy]-3-methoxyphenyl]-ethyl]-3-methyl-2-[(ethylsulfonyl)amino]butanamide, 2-butoxy-6-iodo-3-propyl-4*H*-1-benzopyran-4-one, 3-[5-(4-chlorophenyl)-2,3-dimethyl-3-isoxazolidinyl]pyridine, 4-fluorophenyl *N*-[1-[[[1-(4-cyanophenyl)ethyl]sulfonyl]methyl]propyl]carbamate, *N*-[[(cyclopropylmethoxy)amino][6-(difluoromethoxy)-2,3-difluorophenyl]methylene]-benzeneacetamide, α-(methoxyimino)-*N*-methyl-2-[[[1-[3-(trifluoromethyl)phenyl]ethoxy]-imino]methyl]benzeneacetamide, *N*'-[4-[4-chloro-3-(trifluoromethyl)phenoxy]-2,5-dimethyl-phenyl]-*N*-ethyl-*N*-methylmethanimidamide, *N*-(4-chloro-2-nitrophenyl)-*N*-ethyl-4-methyl-benzenesulfonamide, 2-[[[[3-(2,6-dichlorophenyl)-1-methyl-2-propen-1-ylidene]amino]-oxy]methyl]-α-(methoxyimino)-*N*-methylbenzeneacetamide, 1-[(2-propenylthio)carbonyl]-2-(1-methylethyl)-4-(2-methylphenyl)-5-amino-1*H*-pyrazol-3-one, ethyl-6-octyl-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamine, pentyl *N*-[4-[[[[(1-methyl-1*H*-tetrazol-5-yl)phenyl-methylene]amino]oxy]methyl]-2-thiazolyl]carbamate, pentyl *N*-[6-[[[[(1-methyl-1*H*-tetrazol-5-yl)phenylmethylene]amino]oxy]methyl]-2-pyridinyl]carbamate, 2-[(3-bromo-6-quinolinyl)oxy]-*N*-(1,1-dimethyl-2-butyn-1-yl)-2-(methylthio)acetamide, 2-[(3-ethynyl-6-quinolinyl)oxy]-*N*-[1-(hydroxymethyl)-1-methyl-2-propyn-1-yl]-2-(methylthio)acetamide, *N*-(1,1-dimethyl-2-butyn-1-yl)-2-[(3-ethynyl-6-quinolinyl)oxy]-2-(methylthio)acetamide and *N*'-[4-[[3-[(4-chlorophenyl)methyl]-1,2,4-thiadiazol-5-yl]oxy]-2,5-dimethylphenyl]-*N*-ethyl-*N*-methylmethanimidamide. Of note is the preceding list also excluding *N*'-[4-[[3-[(4-chlorophenyl)methyl]-1,2,4-thiadiazol-5-yl]oxy]-2,5-dimethylphenyl]-*N*-ethyl-*N*-methylmethanimidamide. Of further note is the preceding list also excluding buthiobate, etaconazole, quinconazole, triarimol, 2-[(3-bromo-6-quinolinyl)oxy]-*N*-(1,1-dimethyl-2-butyn-1-yl)-2-(methylthio)acetamide, 2-[(3-ethynyl-6-quinolinyl)oxy]-*N*-[1-(hydroxy-methyl)-1-methyl-2-propyn-1-yl]-2-(methylthio)acetamide and *N*-(1,1-dimethyl-2-butyn-1-yl)-2-[(3-ethynyl-6-quinolinyl)oxy]-2-(methylthio)acetamide.

Of note as fungicidal compounds in component (b) of the present composition are azoxystrobin, kresoxim-methyl, trifloxystrobin, pyraclostrobin, pyrametostrobin,

pyraoxystrobin, picoxystrobin, dimoxystrobin, metominostrobin/fenominostrobin, carbendazim, chlorothalonil, quinoxyfen, metrafenone, pyriofenone, cyflufenamid, fenpropidin, fenpropimorph, bromuconazole, cyproconazole, difenoconazole, epoxiconazole, etaconazole, fenbuconazole, flusilazole, fluxapyroxad, hexaconazole, ipconazole, metconazole, myclobutanil, penconazole, propiconazole, proquinazid, prothioconazole, tebuconazole, triticonazole, famoxadone, prochloraz, penthiopyrad and boscalid (nicobifen).

Generally preferred for better control of plant diseases caused by fungal plant pathogens (e.g., lower use rate or broader spectrum of plant pathogens controlled) or resistance management are mixtures of a compound of Formula **1**, an *N*-oxide, or salt thereof, with a fungicidal compound selected from the group: azoxystrobin, kresoxim-methyl, trifloxystrobin, pyraclostrobin, pyrametostrobin, pyraoxystrobin, picoxystrobin, dimoxystrobin, metominostrobin/fenominostrobin, quinoxyfen, metrafenone, cyflufenamid, fenpropidin, fenpropimorph, cyproconazole, difenoconazole, epoxiconazole, etaconazole, flusilazole, metconazole, myclobutanil, propiconazole, proquinazid, prothioconazole, pyriofenone, tebuconazole, triticonazole, famoxadone and penthiopyrad.

In the fungicidal compositions of the present invention, component (a) (i.e. at least one compound selected from compounds of Formula **1**, *N*-oxides, and salts thereof) and component (b) are present in fungicidally effective amounts. The weight ratio of component (b) (i.e. one or more additional fungicidal compounds) to component (a) is generally between about 1:3000 to about 3000: 1, and more typically between about 1:500 and about 500:1. Table B1 lists typical, more typical and most typical ranges of ratios involving particular fungicidal compounds of component (b). Tables A1 through A43 and C1 through C43 exemplify weight ratios for particular combinations of fungicidal compounds. Of note are compositions where in the weight ratio of component (a) to component (b) is from about 125:1 to about 1:125. With many fungicidal compounds of component (b), these compositions are particularly effective for controlling plant diseases caused by fungal plant pathogens. Of particular note are compositions wherein the weight ratio of component (a) to component (b) is from about 25:1 to about 1:25, or from about 5:1 to about 1:5. One skilled in the art can easily determine through simple experimentation the weight ratios and application rates of fungicidal compounds necessary for the desired spectrum of fungicidal protection and control. It will be evident that including additional fungicidal compounds in component (b) may expand the spectrum of plant diseases controlled beyond the spectrum controlled by component (a) alone.

Specific mixtures (compound numbers refer to compounds in Index Table A) are listed in Tables A1 through A43. In Table A1, each line below the column headings "Component (a)" and "Component (b)" specifically discloses a mixture of Component (a), which is Compound 3, with a Component (b) fungicidal compound. The entries under the heading "Illustrative Ratios" disclose three specific weight ratios of Component (b) to Component (a)

for the disclosed mixture. For example, the first line of Table A1 discloses a mixture of Compound 3 with acibenzolar-*S*-methyl and lists weight ratios of acibenzolar-*S*-methyl to Compound 3 of 1:1, 1:4 or 1:18.

Table A1

Component (a)	Component (b)	Illustrative Ratios(*)		
Compound 3	acibenzolar-*S*-methyl	1:1	1:4	1:18
Compound 3	aldimorph	7:1	3:1	1:1
Compound 3	ametoctradin	3:1	1:1	1:3
Compound 3	amisulbrom	1:1	1:2	1:6
Compound 3	anilazine	22:1	8:1	4:1
Compound 3	azaconazole	2:1	1:2	1:4
Compound 3	azoxystrobin	3:1	1:1	1:3
Compound 3	benalaxyl	1:1	1:2	1:6
Compound 3	benalaxyl-M	1:1	1:3	1:8
Compound 3	benodanil	4:1	2:1	1:2
Compound 3	benomyl	11:1	4:1	1:1
Compound 3	benthiavalicarb	1:1	1:4	1:12
Compound 3	benthiavalicarb-isopropyl	1:1	1:4	1:12
Compound 3	bethoxazin	15:1	5:1	2:1
Compound 3	binapacryl	15:1	5:1	2:1
Compound 3	biphenyl	15:1	5:1	2:1
Compound 3	bitertanol	3:1	1:1	1:2
Compound 3	bixafen	2:1	1:1	1:3
Compound 3	blasticidin-S	1:4	1:12	1:30
Compound 3	Bordeaux mixture (tribasic copper sulfate)	45:1	15:1	5:1
Compound 3	boscalid	4:1	2:1	1:2
Compound 3	bromuconazole	3:1	1:1	1:3
Compound 3	bupirimate	1:3	1:10	1:30
Compound 3	captafol	15:1	5:1	2:1
Compound 3	captan	15:1	5:1	2:1
Compound 3	carbendazim	11:1	4:1	2:1
Compound 3	carboxin	4:1	2:1	1:2
Compound 3	carpropamid	3:1	1:1	1:3
Compound 3	chloroneb	100:1	35:1	14:1
Compound 3	chlorothalonil	15:1	5:1	2:1
Compound 3	chlozolinate	11:1	4:1	2:1
Compound 3	clotrimazole	3:1	1:1	1:3
Compound 3	copper hydroxide	45:1	15:1	5:1

Component (a)	Component (b)	Illustrative Ratios(*)		
Compound 3	copper oxychloride	45:1	15:1	5:1
Compound 3	cyazofamid	1:1	1:2	1:6
Compound 3	cyflufenamid	1:2	1:6	1:24
Compound 3	cymoxanil	1:1	1:2	1:5
Compound 3	cyproconazole	1:1	1:2	1:6
Compound 3	cyprodinil	4:1	2:1	1:2
Compound 3	dichlofluanid	15:1	5:1	2:1
Compound 3	diclocymet	15:1	5:1	2:1
Compound 3	diclomezine	3:1	1:1	1:3
Compound 3	dicloran	15:1	5:1	2:1
Compound 3	diethofencarb	7:1	2:1	1:2
Compound 3	difenoconazole	1:1	1:3	1:12
Compound 3	diflumetorim	15:1	5:1	2:1
Compound 3	dimethirimol	1:3	1:8	1:30
Compound 3	dimethomorph	3:1	1:1	1:2
Compound 3	dimoxystrobin	2:1	1:1	1:4
Compound 3	diniconazole	1:1	1:3	1:8
Compound 3	diniconazole-M	1:1	1:3	1:12
Compound 3	dinocap	2:1	1:1	1:3
Compound 3	dithianon	5:1	2:1	1:2
Compound 3	dodemorph	7:1	3:1	1:1
Compound 3	dodine	10:1	4:1	2:1
Compound 3	edifenphos	3:1	1:1	1:3
Compound 3	enestroburin	2:1	1:1	1:4
Compound 3	epoxiconazole	1:1	1:3	1:7
Compound 3	etaconazole	1:1	1:3	1:7
Compound 3	ethaboxam	2:1	1:1	1:3
Compound 3	ethirimol	7:1	3:1	1:1
Compound 3	etridiazole	7:1	2:1	1:2
Compound 3	famoxadone	2:1	1:1	1:4
Compound 3	fenamidone	2:1	1:1	1:4
Compound 3	fenarimol	1:2	1:7	1:24
Compound 3	fenbuconazole	1:1	1:3	1:10
Compound 3	fenfuram	4:1	1:1	1:2
Compound 3	fenhexamid	10:1	4:1	2:1
Compound 3	fenoxanil	15:1	4:1	1:1
Compound 3	fenpiclonil	15:1	5:1	2:1

Component (a)	Component (b)	Illustrative Ratios(*)		
Compound 3	fenpropidin	7:1	2:1	1:1
Compound 3	fenpropimorph	7:1	2:1	1:1
Compound 3	fenpyrazamine	3:1	1:1	1:3
Compound 3	fentin salt such as fentin acetate, fentin chloride or fentin hydroxide	3:1	1:1	1:3
Compound 3	ferbam	30:1	10:1	4:1
Compound 3	ferimzone	7:1	2:1	1:2
Compound 3	fluazinam	3:1	1:1	1:2
Compound 3	fludioxonil	2:1	1:1	1:4
Compound 3	flumetover	3:1	1:1	1:2
Compound 3	flumorph	3:1	1:1	1:3
Compound 3	fluopicolide	1:1	1:2	1:6
Compound 3	fluopyram	3:1	1:1	1:3
Compound 3	fluoroimide	37:1	14:1	5:1
Compound 3	fluoxastrobin	1:1	1:2	1:6
Compound 3	fluquinconazole	1:1	1:2	1:4
Compound 3	flusilazole	3:1	1:1	1:3
Compound 3	flusulfamide	15:1	5:1	2:1
Compound 3	flutianil	1:1	1:2	1:6
Compound 3	flutolanil	4:1	1:1	1:2
Compound 3	flutriafol	1:1	1:2	1:4
Compound 3	fluxapyroxad	2:1	1:1	1:3
Compound 3	folpet	15:1	5:1	2:1
Compound 3	fosetyl-aluminum	30:1	12:1	5:1
Compound 3	fuberidazole	11:1	4:1	2:1
Compound 3	furalaxyl	1:1	1:2	1:6
Compound 3	furametpyr	15:1	5:1	2:1
Compound 3	guazatine	15:1	5:1	2:1
Compound 3	hexaconazole	1:1	1:2	1:5
Compound 3	hymexazol	75:1	25:1	9:1
Compound 3	imazalil	1:1	1:2	1:5
Compound 3	imibenconazole	1:1	1:2	1:5
Compound 3	iminoctadine	15:1	4:1	1:1
Compound 3	iodocarb	15:1	5:1	2:1
Compound 3	ipconazole	1:1	1:2	1:5
Compound 3	iprobenfos	15:1	5:1	2:1
Compound 3	iprodione	15:1	5:1	2:1

Component (a)	Component (b)	Illustrative Ratios(*)		
Compound 3	iprovalicarb	2:1	1:1	1:3
Compound 3	isoprothiolane	45:1	15:1	5:1
Compound 3	isopyrazam	2:1	1:1	1:3
Compound 3	isotianil	2:1	1:1	1:3
Compound 3	kasugamycin	1:2	1:7	1:24
Compound 3	kresoxim-methyl	2:1	1:1	1:4
Compound 3	mancozeb	22:1	7:1	3:1
Compound 3	mandipropamid	2:1	1:1	1:4
Compound 3	maneb	22:1	7:1	3:1
Compound 3	mepanipyrim	6:1	2:1	1:1
Compound 3	mepronil	1:1	1:2	1:6
Compound 3	meptyldinocap	2:1	1:1	1:3
Compound 3	metalaxyl	1:1	1:2	1:6
Compound 3	metalaxyl-M	1:1	1:4	1:12
Compound 3	metconazole	1:1	1:2	1:6
Compound 3	methasulfocarb	15:1	5:1	2:1
Compound 3	metiram	15:1	5:1	2:1
Compound 3	metominostrobin	3:1	1:1	1:3
Compound 3	metrafenone	2:1	1:1	1:4
Compound 3	myclobutanil	1:1	1:3	1:8
Compound 3	naftifine	15:1	5:1	2:1
Compound 3	neo-asozin (ferric methanearsonate)	15:1	5:1	2:1
Compound 3	nuarimol	3:1	1:1	1:3
Compound 3	octhilinone	15:1	4:1	1:1
Compound 3	ofurace	1:1	1:2	1:6
Compound 3	orysastrobin	3:1	1:1	1:3
Compound 3	oxadixyl	1:1	1:2	1:6
Compound 3	oxolinic acid	7:1	2:1	1:2
Compound 3	oxpoconazole	1:1	1:2	1:5
Compound 3	oxycarboxin	4:1	1:1	1:2
Compound 3	oxytetracycline	3:1	1:1	1:3
Compound 3	pefurazoate	15:1	5:1	2:1
Compound 3	penconazole	1:2	1:6	1:15
Compound 3	pencycuron	11:1	4:1	2:1
Compound 3	penflufen	2:1	1:1	1:3
Compound 3	penthiopyrad	2:1	1:1	1:3
Compound 3	phosphorous acid or a salt thereof	15:1	6:1	2:1

Component (a)	Component (b)	Illustrative Ratios(*)		
Compound 3	phthalide	15:1	6:1	2:1
Compound 3	picoxystrobin	1:1	1:2	1:5
Compound 3	piperalin	3:1	1:1	1:3
Compound 3	polyoxin	3:1	1:1	1:3
Compound 3	probenazole	3:1	1:1	1:3
Compound 3	prochloraz	7:1	2:1	1:2
Compound 3	procymidone	11:1	4:1	2:1
Compound 3	propamocarb or propamocarb-hydrochloride	10:1	4:1	2:1
Compound 3	propiconazole	1:1	1:2	1:5
Compound 3	propineb	11:1	4:1	2:1
Compound 3	proquinazid	1:1	1:3	1:12
Compound 3	prothiocarb	3:1	1:1	1:3
Compound 3	prothioconazole	1:1	1:2	1:5
Compound 3	pyraclostrobin	2:1	1:1	1:4
Compound 3	pyrametostrobin	2:1	1:1	1:4
Compound 3	pyraoxystrobin	2:1	1:1	1:4
Compound 3	pyrazophos	15:1	4:1	1:1
Compound 3	pyribencarb	4:1	1:1	1:2
Compound 3	pyributicarb	15:1	4:1	1:1
Compound 3	pyrifenox	3:1	1:1	1:3
Compound 3	pyrimethanil	3:1	1:1	1:2
Compound 3	pyriofenone	2:1	1:1	1:4
Compound 3	pyroquilon	3:1	1:1	1:3
Compound 3	pyrrolnitrin	15:1	5:1	2:1
Compound 3	quinconazole	1:1	1:2	1:4
Compound 3	quinomethionate	15:1	5:1	2:1
Compound 3	quinoxyfen	1:1	1:2	1:6
Compound 3	quintozene	15:1	5:1	2:1
Compound 3	silthiofam	2:1	1:1	1:4
Compound 3	simeconazole	1:1	1:2	1:5
Compound 3	spiroxamine	5:1	2:1	1:2
Compound 3	streptomycin	3:1	1:1	1:3
Compound 3	sulfur	75:1	25:1	9:1
Compound 3	tebuconazole	1:1	1:2	1:5
Compound 3	tebufloquin	3:1	1:1	1:3
Compound 3	tecloftalam	15:1	5:1	2:1
Compound 3	tecnazene	15:1	5:1	2:1

Component (a)	Component (b)	Illustrative Ratios(*)		
Compound 3	terbinafine	15:1	5:1	2:1
Compound 3	tetraconazole	1:1	1:2	1:5
Compound 3	thiabendazole	11:1	4:1	2:1
Compound 3	thifluzamide	3:1	1:1	1:3
Compound 3	thiophanate	11:1	4:1	2:1
Compound 3	thiophanate-methyl	11:1	4:1	2:1
Compound 3	thiram	37:1	14:1	5:1
Compound 3	tiadinil	2:1	1:1	1:3
Compound 3	tolclofos-methyl	37:1	14:1	5:1
Compound 3	tolylfluanid	15:1	5:1	2:1
Compound 3	triadimefon	1:1	1:2	1:5
Compound 3	triadimenol	1:1	1:2	1:5
Compound 3	triarimol	1:2	1:7	1:24
Compound 3	triazoxide	15:1	5:1	2:1
Compound 3	tricyclazole	3:1	1:1	1:3
Compound 3	tridemorph	7:1	2:1	1:1
Compound 3	trifloxystrobin	2:1	1:1	1:4
Compound 3	triflumizole	3:1	1:1	1:3
Compound 3	triforine	3:1	1:1	1:3
Compound 3	trimorphamide	7:1	2:1	1:2
Compound 3	triticonazole	1:1	1:2	1:5
Compound 3	uniconazole	1:1	1:2	1:5
Compound 3	validamycin	3:1	1:1	1:3
Compound 3	valifenalate	2:1	1:1	1:4
Compound 3	vinclozolin	15:1	6:1	2:1
Compound 3	zineb	37:1	14:1	5:1
Compound 3	ziram	37:1	14:1	5:1
Compound 3	zoxamide	2:1	1:1	1:4
Compound 3	5-chloro-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-7-(4-methylpiperidin-1-yl)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine	1:1	1:2	1:6
Compound 3	*N*-[2-[4-[[3-(4-chlorophenyl)-2-propyn-1-yl]oxy]-3-methoxy-phenyl]ethyl]-3-methyl-2-[(methylsulfonyl)amino]-butanamide	2:1	1:1	1:4
Compound 3	*N*-[2-[4-[[3-(4-chlorophenyl)-2-propyn-1-yl]oxy]-3-methoxy-phenyl]ethyl]-3-methyl-2-[(ethylsulfonyl)amino]butanamide	2:1	1:1	1:4
Compound 3	2-butoxy-6-iodo-3-propyl-4*H*-1-benzopyran-4-one	1:1	1:3	1:12
Compound 3	3-[5-(4-chlorophenyl)-2,3-dimethyl-3-isoxazolidinyl]-	3:1	1:1	1:3

Component (a)	Component (b)	Illustrative Ratios(*)		
	pyridine			
Compound 3	*N'*-[4-[[3-[(4-chlorophenyl)methyl]-1,2,4-thiadiazol-5-yl]oxy]-2,5-dimethylphenyl]-*N*-ethyl-*N*-methylmethanimidamide	3:1	1:1	1:3
Compound 3	4-fluorophenyl *N*-[1-[[[1-(4-cyanophenyl)ethyl]sulfonyl]-methyl]propyl]carbamate	2:1	1:1	1:4
Compound 3	*N*-[[(cyclopropylmethoxy)amino][6-(difluoromethoxy)-2,3-difluorophenyl]methylene]benzeneacetamide	1:2	1:7	1:24
Compound 3	α-[methoxyimino]-*N*-methyl-2-[[[1-[3-(trifluoromethyl)-phenyl]ethoxy]imino]methyl]benzeneacetamide	3:1	1:1	1:3
Compound 3	*N'*-[4-[4-chloro-3-(trifluoromethyl)phenoxy]-2,5-dimethyl-phenyl]-*N*-ethyl-*N*-methylmethanimidamide	3:1	1:1	1:3
Compound 3	*N*-(4-chloro-2-nitrophenyl)-*N*-ethyl-4-methylbenzene-sulfonamide	3:1	1:1	1:3
Compound 3	2-[[[3-(2,6-dichlorophenyl)-1-methyl-2-propen-1-ylidene]-amino]oxy]methyl]-α-(methoxyimino)-*N*-methylbenzene-acetamide	3:1	1:1	1:3
Compound 3	pentyl *N*-[4-[[[[(1-methyl-1*H*-tetrazol-5-yl)phenyl-methylene]amino]oxy]methyl]-2-thiazolyl]carbamate	3:1	1:1	1:3
Compound 3	pentyl *N*-[6-[[[[(1-methyl-1*H*-tetrazol-5-yl)phenyl-methylene]amino]oxy]methyl]-2-pyridinyl]carbamate	3:1	1:1	1:3
Compound 3	2-[(3-bromo-6-quinolinyl)oxy]-*N*-(1,1-dimethyl-2-butyn-1-yl)-2-(methylthio)acetamide	2:1	1:1	1:4
Compound 3	2-[(3-ethynyl-6-quinolinyl)oxy]-*N*-[1-(hydroxymethyl)-1-methyl-2-propyn-1-yl]-2-(methylthio)acetamide	2:1	1:1	1:4
Compound 3	*N*-(1,1-dimethyl-2-butyn-1-yl)-2-[(3-ethynyl-6-quinolinyl)oxy]-2-(methylthio)acetamide	2:1	1:1	1:4

(*) Ratios of Component (b) relative to Component (a) by weight.

Tables A2 through A43 are each constructed the same as Table A1 above except that entries below the "Component (a)" column heading are replaced with the respective Component (a) Column Entry shown below. Thus, for example, in Table A2 the entries below the "Component (a)" column heading all recite "Compound 7", and the first line below the column headings in Table A2 specifically discloses a mixture of Compound 7 with acibenzolar-*S*-methyl. Tables A3 through A43 are constructed similarly.

Table Number	Component (a) Column Entry	Table Number	Component (a) Column Entry
A2	Compound 7	A23	Compound 252
A3	Compound 8	A24	Compound 253

Table Number	Component (a) Column Entry	Table Number	Component (a) Column Entry
A4	Compound 13	A25	Compound 254
A5	Compound 17	A26	Compound 257
A6	Compound 40	A27	Compound 258
A7	Compound 47	A28	Compound 259
A8	Compound 81	A29	Compound 260
A9	Compound 82	A30	Compound 261
A10	Compound 122	A31	Compound 262
A11	Compound 136	A32	Compound 263
A12	Compound 143	A33	Compound 264
A13	Compound 144	A34	Compound 265
A14	Compound 161	A35	Compound 266
A15	Compound 195	A36	Compound 267
A16	Compound 238	A37	Compound 268
A17	Compound 239	A38	Compound 269
A18	Compound 240	A39	Compound 270
A19	Compound 241	A40	Compound 271
A20	Compound 244	A41	Compound 273
A21	Compound 245	A42	Compound 275
A22	Compound 247	A43	Compound 276

Table B1 lists specific combinations of a Component (b) compound with Component (a) illustrative of the mixtures, compositions and methods of the present invention. The first column of Table B1 lists the specific Component (b) compound (e.g., "acibenzolar-*S*-methyl" in the first line). The second, third and fourth columns of Table B1 lists ranges of weight ratios for rates at which the Component (b) compound is typically applied to a field-grown crop relative to Component (a) (e.g., "2:1 to 1:180" of acibenzolar-*S*-methyl relative to Component (a) by weight). Thus, for example, the first line of Table B1 specifically discloses the combination of acibenzolar-*S*-methyl with Component (a) is typically applied in a weight ratio between 2:1 to 1:180. The remaining lines of Table B1 are to be construed similarly. Of particular note is a composition comprising a mixture of any one of the compounds listed in Embodiment 45 as Component (a) with a compound listed in the Component (b) column of Table B1 according to the weight ratios disclosed in Table B1. Table B1 thus supplements the specific ratios disclosed in Tables A1 through A43 with ranges of ratios for these combinations.

Table B1

Component (b)	Typical Weight Ratio	More Typical Weight Ratio	Most Typical Weight Ratio
acibenzolar-*S*-methyl	2:1 to 1:180	1:1 to 1:60	1:1 to 1:18
aldimorph	30:1 to 1:3	10:1 to 1:1	7:1 to 1:1
ametoctradin	9:1 to 1:18	3:1 to 1:6	3:1 to 1:3
amisulbrom	6:1 to 1:18	2:1 to 1:6	1:1 to 1:6
anilazine	90:1 to 2:1	30:1 to 4:1	22:1 to 4:1
azaconazole	7:1 to 1:18	2:1 to 1:6	2:1 to 1:4
azoxystrobin	9:1 to 1:12	3:1 to 1:4	3:1 to 1:3
benalaxyl	4:1 to 1:18	1:1 to 1:6	1:1 to 1:6
benalaxyl-M	4:1 to 1:36	1:1 to 1:12	1:1 to 1:8
benodanil	18:1 to 1:6	6:1 to 1:2	4:1 to 1:2
benomyl	45:1 to 1:4	15:1 to 1:1	11:1 to 1:1
benthiavalicarb or benthiavalicarb-isopropyl	2:1 to 1:36	1:1 to 1:12	1:1 to 1:12
bethoxazin	150:1 to 1:36	50:1 to 1:12	15:1 to 2:1
binapacryl	150:1 to 1:36	50:1 to 1:12	15:1 to 2:1
biphenyl	150:1 to 1:36	50:1 to 1:12	15:1 to 2:1
bitertanol	15:1 to 1:5	5:1 to 1:2	3:1 to 1:2
bixafen	12:1 to 1:9	4:1 to 1:3	2:1 to 1:3
blasticidin-S	3:1 to 1:90	1:1 to 1:30	1:4 to 1:30
boscalid	18:1 to 1:6	6:1 to 1:2	4:1 to 1:2
bromuconazole	15:1 to 1:9	5:1 to 1:3	3:1 to 1:3
bupirimate	3:1 to 1:90	1:1 to 1:30	1:3 to 1:30
captafol	90:1 to 1:4	30:1 to 1:2	15:1 to 2:1
captan	90:1 to 1:4	30:1 to 1:2	15:1 to 2:1
carbendazim	45:1 to 1:4	15:1 to 1:2	11:1 to 2:1
carboxin	18:1 to 1:6	6:1 to 1:2	4:1 to 1:2
carpropamid	15:1 to 1:9	5:1 to 1:3	3:1 to 1:3
chloroneb	300:1 to 2:1	100:1 to 4:1	100:1 to 14:1
chlorothalonil	90:1 to 1:4	30:1 to 1:2	15:1 to 2:1
chlozolinate	45:1 to 1:2	15:1 to 2:1	11:1 to 2:1
clotrimazole	15:1 to 1:9	5:1 to 1:3	3:1 to 1:3
copper salts such as Bordeaux mixture (tribasic copper sulfate), copper oxychloride, copper sulfate and copper hydroxide	450:1 to 1:1	150:1 to 4:1	45:1 to 5:1

Component (b)	Typical Weight Ratio	More Typical Weight Ratio	Most Typical Weight Ratio
cyazofamid	4:1 to 1:18	1:1 to 1:6	1:1 to 1:6
cyflufenamid	1:1 to 1:90	1:2 to 1:30	1:2 to 1:24
cymoxanil	6:1 to 1:18	2:1 to 1:6	1:1 to 1:5
cyproconazole	4:1 to 1:18	1:1 to 1:6	1:1 to 1:6
cyprodinil	22:1 to 1:9	7:1 to 1:3	4:1 to 1:2
dichlofluanid	150:1 to 1:36	50:1 to 1:12	15:1 to 2:1
diclocymet	150:1 to 1:36	50:1 to 1:12	15:1 to 2:1
diclomezine	15:1 to 1:9	5:1 to 1:3	3:1 to 1:3
dicloran	150:1 to 1:36	50:1 to 1:12	15:1 to 2:1
diethofencarb	22:1 to 1:9	7:1 to 1:3	7:1 to 1:2
difenoconazole	4:1 to 1:36	1:1 to 1:12	1:1 to 1:12
diflumetorim	150:1 to 1:36	50:1 to 1:12	15:1 to 2:1
dimethirimol	3:1 to 1:90	1:1 to 1:30	1:3 to 1:30
dimethomorph	9:1 to 1:6	3:1 to 1:2	3:1 to 1:2
dimoxystrobin	9:1 to 1:18	3:1 to 1:6	2:1 to 1:4
diniconazole	3:1 to 1:36	1:1 to 1:12	1:1 to 1:8
diniconazole M	3:1 to 1:90	1:1 to 1:30	1:1 to 1:12
dinocap	7:1 to 1:9	2:1 to 1:3	2:1 to 1:3
dithianon	15:1 to 1:4	5:1 to 1:2	5:1 to 1:2
dodemorph	30:1 to 1:3	10:1 to 1:1	7:1 to 1:1
dodine	30:1 to 1:2	10:1 to 2:1	10:1 to 2:1
edifenphos	30:1 to 1:9	10:1 to 1:3	3:1 to 1:3
enestroburin	9:1 to 1:18	3:1 to 1:6	2:1 to 1:4
epoxiconazole	3:1 to 1:36	1:1 to 1:12	1:1 to 1:7
etaconazole	3:1 to 1:36	1:1 to 1:12	1:1 to 1:7
ethaboxam	7:1 to 1:9	2:1 to 1:3	2:1 to 1:3
ethirimol	30:1 to 1:3	10:1 to 1:1	7:1 to 1:1
etridiazole	30:1 to 1:9	10:1 to 1:3	7:1 to 1:2
famoxadone	9:1 to 1:18	3:1 to 1:6	2:1 to 1:4
fenamidone	6:1 to 1:18	2:1 to 1:6	2:1 to 1:4
fenarimol	3:1 to 1:90	1:1 to 1:30	1:2 to 1:24
fenbuconazole	3:1 to 1:30	1:1 to 1:10	1:1 to 1:10
fenfuram	18:1 to 1:6	6:1 to 1:2	4:1 to 1:2
fenhexamid	30:1 to 1:2	10:1 to 2:1	10:1 to 2:1
fenoxanil	150:1 to 1:36	50:1 to 1:12	15:1 to 1:1

Component (b)	Typical Weight Ratio	More Typical Weight Ratio	Most Typical Weight Ratio
fenpiclonil	75:1 to 1:9	25:1 to 1:3	15:1 to 2:1
fenpropidin	30:1 to 1:3	10:1 to 1:1	7:1 to 1:1
fenpropimorph	30:1 to 1:3	10:1 to 1:1	7:1 to 1:1
fenpyrazamine	100:1 to 1:100	10:1 to 1:10	3:1 to 1:3
fentin salt such as the acetate, chloride or hydroxide	15:1 to 1:9	5:1 to 1:3	3:1 to 1:3
ferbam	300:1 to 1:2	100:1 to 2:1	30:1 to 4:1
ferimzone	30:1 to 1:5	10:1 to 1:2	7:1 to 1:2
fluazinam	22:1 to 1:5	7:1 to 1:2	3:1 to 1:2
fludioxonil	7:1 to 1:12	2:1 to 1:4	2:1 to 1:4
flumetover	9:1 to 1:6	3:1 to 1:2	3:1 to 1:2
flumorph	9:1 to 1:18	3:1 to 1:6	3:1 to 1:3
fluopicolide	3:1 to 1:18	1:1 to 1:6	1:1 to 1:6
fluopyram	15:1 to 1:90	5:1 to 1:30	3:1 to 1:3
fluoromide	150:1 to 2:1	50:1 to 4:1	37:1 to 5:1
fluoxastrobin	4:1 to 1:18	1:1 to 1:6	1:1 to 1:6
fluquinconazole	4:1 to 1:12	1:1 to 1:4	1:1 to 1:4
flusilazole	15:1 to 1:9	5:1 to 1:3	3:1 to 1:3
flusulfamide	90:1 to 1:2	30:1 to 2:1	15:1 to 2:1
flutianil	7:1 to 1:36	2:1 to 1:12	1:1 to 1:6
flutolanil	18:1 to 1:6	6:1 to 1:2	4:1 to 1:2
flutriafol	4:1 to 1:12	1:1 to 1:4	1:1 to 1:4
fluxapyroxad	12:1 to 1:9	4:1 to 1:3	2:1 to 1:3
folpet	90:1 to 1:4	30:1 to 1:2	15:1 to 2:1
fosetyl-aluminum	225:1 to 2:1	75:1 to 5:1	30:1 to 5:1
fuberidazole	45:1 to 1:4	15:1 to 1:2	11:1 to 2:1
furalaxyl	15:1 to 1:45	5:1 to 1:15	1:1 to 1:6
furametpyr	150:1 to 1:36	50:1 to 1:12	15:1 to 2:1
guazatine or iminoctadine	150:1 to 1:36	50:1 to 1:12	15:1 to 2:1
hexaconazole	15:1 to 1:36	5:1 to 1:12	1:1 to 1:5
hymexazol	225:1 to 2:1	75:1 to 4:1	75:1 to 9:1
imazalil	7:1 to 1:18	2:1 to 1:6	1:1 to 1:5
imibenconazole	15:1 to 1:36	5:1 to 1:12	1:1 to 1:5
iodocarb	150:1 to 1:36	50:1 to 1:12	15:1 to 2:1
ipconazole	15:1 to 1:36	5:1 to 1:12	1:1 to 1:5

Component (b)	Typical Weight Ratio	More Typical Weight Ratio	Most Typical Weight Ratio
iprobenfos	150:1 to 1:36	50:1 to 1:12	15:1 to 2:1
iprodione	120:1 to 1:2	40:1 to 2:1	15:1 to 2:1
iprovalicarb	9:1 to 1:9	3:1 to 1:3	2:1 to 1:3
isoprothiolane	150:1 to 2:1	50:1 to 4:1	45:1 to 5:1
isopyrazam	12:1 to 1:9	4:1 to 1:3	2:1 to 1:3
isotianil	12:1 to 1:9	4:1 to 1:3	2:1 to 1:3
kasugamycin	7:1 to 1:90	2:1 to 1:30	1:2 to 1:24
kresoxim-methyl	7:1 to 1:18	2:1 to 1:6	2:1 to 1:4
mancozeb	180:1 to 1:3	60:1 to 2:1	22:1 to 3:1
mandipropamid	6:1 to 1:18	2:1 to 1:6	2:1 to 1:4
maneb	180:1 to 1:3	60:1 to 2:1	22:1 to 3:1
mepanipyrim	18:1 to 1:3	6:1 to 1:1	6:1 to 1:1
mepronil	7:1 to 1:36	2:1 to 1:12	1:1 to 1:6
meptyldinocap	7:1 to 1:9	2:1 to 1:3	2:1 to 1:3
metalaxyl	15:1 to 1:45	5:1 to 1:15	1:1 to 1:6
metalaxyl-M	7:1 to 1:90	2:1 to 1:30	1:1 to 1:12
metconazole	3:1 to 1:18	1:1 to 1:6	1:1 to 1:6
methasulfocarb	150:1 to 1:36	50:1 to 1:12	15:1 to 1:1
metiram	150:1 to 1:36	50:1 to 1:12	15:1 to 1:1
metominostrobin	9:1 to 1:12	3:1 to 1:4	3:1 to 1:3
metrafenone	6:1 to 1:12	2:1 to 1:4	2:1 to 1:4
myclobutanil	5:1 to 1:26	1:1 to 1:9	1:1 to 1:8
naftifine	150:1 to 1:36	50:1 to 1:12	15:1 to 2:1
neo-asozin (ferric methanearsonate)	150:1 to 1:36	50:1 to 1:12	15:1 to 2:1
nuarimol	15:1 to 1:9	5:1 to 1:3	3:1 to 1:3
octhilinone	150:1 to 1:36	50:1 to 1:12	15:1 to 1:1
ofurace	15:1 to 1:45	5:1 to 1:15	1:1 to 1:6
orysastrobin	9:1 to 1:12	3:1 to 1:4	3:1 to 1:3
oxadixyl	15:1 to 1:45	5:1 to 1:15	1:1 to 1:6
oxolinic acid	30:1 to 1:9	10:1 to 1:3	7:1 to 1:2
oxpoconazole	15:1 to 1:36	5:1 to 1:12	1:1 to 1:5
oxycarboxin	18:1 to 1:6	6:1 to 1:2	4:1 to 1:2
oxytetracycline	15:1 to 1:9	5:1 to 1:3	3:1 to 1:3
pefurazoate	150:1 to 1:36	50:1 to 1:12	15:1 to 2:1
penconazole	1:1 to 1:45	1:2 to 1:15	1:2 to 1:15

Component (b)	Typical Weight Ratio	More Typical Weight Ratio	Most Typical Weight Ratio
pencycuron	150:1 to 1:2	50:1 to 2:1	11:1 to 2:1
penflufen	12:1 to 1:9	4:1 to 1:3	2:1 to 1:3
penthiopyrad	12:1 to 1:9	4:1 to 1:3	2:1 to 1:3
phosphorous acid and salts thereof	150:1 to 1:36	50:1 to 1:12	15:1 to 2:1
phthalide	150:1 to 1:36	50:1 to 1:12	15:1 to 2:1
picoxystrobin	7:1 to 1:18	2:1 to 1:6	1:1 to 1:5
piperalin	15:1 to 1:9	5:1 to 1:3	3:1 to 1:3
polyoxin	15:1 to 1:9	5:1 to 1:3	3:1 to 1:3
probenazole	15:1 to 1:9	5:1 to 1:3	3:1 to 1:3
prochloraz	22:1 to 1:4	7:1 to 1:1	7:1 to 1:2
procymidone	45:1 to 1:3	15:1 to 1:1	11:1 to 2:1
propamocarb or propamocarb-hydrochloride	30:1 to 1:2	10:1 to 2:1	10:1 to 2:1
propiconazole	4:1 to 1:18	1:1 to 1:6	1:1 to 1:5
propineb	45:1 to 1:2	15:1 to 2:1	11:1 to 2:1
proquinazid	3:1 to 1:36	1:1 to 1:12	1:1 to 1:12
prothiocarb	9:1 to 1:18	3:1 to 1:6	3:1 to 1:3
prothioconazole	6:1 to 1:18	2:1 to 1:6	1:1 to 1:5
pyraclostrobin	9:1 to 1:18	3:1 to 1:6	2:1 to 1:4
pyrametostrobin	9:1 to 1:18	3:1 to 1:6	2:1 to 1:4
pyraoxystrobin	9:1 to 1:18	3:1 to 1:6	2:1 to 1:4
pyrazophos	150:1 to 1:36	50:1 to 1:12	15:1 to 1:1
pyribencarb	15:1 to 1:6	5:1 to 1:2	4:1 to 1:2
pyrifenox	15:1 to 1:9	5:1 to 1:3	3:1 to 1:3
pyrimethanil	30:1 to 1:6	10:1 to 1:2	3:1 to 1:2
pyriofenone	6:1 to 1:12	2:1 to 1:4	2:1 to 1:4
pyroquilon	15:1 to 1:9	5:1 to 1:3	3:1 to 1:3
pyrrolnitrin	150:1 to 1:36	50:1 to 1:12	15:1 to 2:1
quinconazole	4:1 to 1:12	1:1 to 1:4	1:1 to 1:4
quinmethionate	150:1 to 1:36	50:1 to 1:12	15:1 to 2:1
quinoxyfen	4:1 to 1:18	1:1 to 1:6	1:1 to 1:6
quintozene	150:1 to 1:36	50:1 to 1:12	15:1 to 2:1
silthiofam	7:1 to 1:18	2:1 to 1:6	2:1 to 1:4
simeconazole	15:1 to 1:36	5:1 to 1:12	1:1 to 1:5
spiroxamine	22:1 to 1:4	7:1 to 1:2	5:1 to 1:2

Component (b)	Typical Weight Ratio	More Typical Weight Ratio	Most Typical Weight Ratio
streptomycin	15:1 to 1:9	5:1 to 1:3	3:1 to 1:3
sulfur	300:1 to 3:1	100:1 to 9:1	75:1 to 9:1
tebuconazole	7:1 to 1:18	2:1 to 1:6	1:1 to 1:5
tebufloquin	100:1 to 1:100	10:1 to 1:10	3:1 to 1:3
tecloftalam	150:1 to 1:36	50:1 to 1:12	15:1 to 2:1
tecnazene	150:1 to 1:36	50:1 to 1:12	15:1 to 2:1
terbinafine	150:1 to 1:36	50:1 to 1:12	15:1 to 2:1
tetraconazole	15:1 to 1:36	5:1 to 1:12	1:1 to 1:5
thiabendazole	45:1 to 1:4	15:1 to 1:2	11:1 to 2:1
thifluzamide	15:1 to 1:9	5:1 to 1:3	3:1 to 1:3
thiophanate	45:1 to 1:3	15:1 to 2:1	11:1 to 2:1
thiophanate-methyl	45:1 to 1:3	15:1 to 2:1	11:1 to 2:1
thiram	150:1 to 1:2	50:1 to 2:1	37:1 to 5:1
tiadinil	12:1 to 1:9	4:1 to 1:3	2:1 to 1:3
tolclofos-methyl	150:1 to 1:2	50:1 to 2:1	37:1 to 5:1
tolylfluanid	150:1 to 1:36	50:1 to 1:12	15:1 to 2:1
triadimefon	15:1 to 1:36	5:1 to 1:12	1:1 to 1:5
triadimenol	15:1 to 1:36	5:1 to 1:12	1:1 to 1:5
triarimol	3:1 to 1:90	1:1 to 1:30	1:2 to 1:24
triazoxide	150:1 to 1:36	50:1 to 1:12	15:1 to 2:1
tricyclazole	15:1 to 1:9	5:1 to 1:3	3:1 to 1:3
tridemorph	30:1 to 1:3	10:1 to 1:1	7:1 to 1:1
trifloxystrobin	6:1 to 1:18	2:1 to 1:6	2:1 to 1:4
triflumizole	15:1 to 1:9	5:1 to 1:3	3:1 to 1:3
triforine	15:1 to 1:9	5:1 to 1:3	3:1 to 1:3
trimorphamide	45:1 to 1:9	15:1 to 1:3	7:1 to 1:2
triticonazole	15:1 to 1:36	5:1 to 1:12	1:1 to 1:5
uniconazole	15:1 to 1:36	5:1 to 1:12	1:1 to 1:5
validamycin	150:1 to 1:36	50:1 to 1:12	3:1 to 1:3
valifenalate	6:1 to 1:18	2:1 to 1:6	2:1 to 1:4
vinclozolin	120:1 to 1:2	40:1 to 2:1	15:1 to 2:1
zineb	150:1 to 1:2	50:1 to 2:1	37:1 to 5:1
ziram	150:1 to 1:2	50:1 to 2:1	37:1 to 5:1
zoxamide	6:1 to 1:18	2:1 to 1:6	2:1 to 1:4

Component (b)	Typical Weight Ratio	More Typical Weight Ratio	Most Typical Weight Ratio
5-chloro-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-7-(4-methylpiperidin-1-yl)[1,2,4]triazolo-[1,5-a]pyrimidine	15:1 to 1:36	5:1 to 1:12	1:1 to 1:6
N-[2-[4-[[3-(4-chlorophenyl)-2-propyn-1-yl]oxy]-3-methoxyphenyl]ethyl]-3-methyl-2-[(methylsulfonyl)amino]-butanamide	6:1 to 1:18	2:1 to 1:6	2:1 to 1:4
N-[2-[4-[[3-(4-chlorophenyl)-2-propyn-1-yl]oxy]-3-methoxyphenyl]ethyl]-3-methyl-2-[(ethylsulfonyl)amino]butanamide	6:1 to 1:18	2:1 to 1:6	2:1 to 1:4
2-butoxy-6-iodo-3-propyl-4*H*-1-benzopyran-4-one	3:1 to 1:36	1:1 to 1:12	1:1 to 1:12
3-[5-(4-chlorophenyl)-2,3-dimethyl-3-isoxazolidinyl]pyridine	15:1 to 1:9	5:1 to 1:3	3:1 to 1:3
N'-[4-[[3-[(4-chlorophenyl)methyl]-1,2,4-thiadiazol-5-yl]oxy]-2,5-dimethylphenyl]-*N*-ethyl-*N*-methylmethanimidamide	20:1 to 1:20	8:1 to 1:8	3:1 to 1:3
4-fluorophenyl *N*-[1-[[[1-(4-cyanophenyl)-ethyl]sulfonyl]methyl]propyl]carbamate	6:1 to 1:18	2:1 to 1:6	2:1 to 1:4
N-[[(cyclopropylmethoxy)amino][6-(difluoromethoxy)-2,3-difluorophenyl]-methylene]benzeneacetamide	1:1 to 1:90	1:2 to 1:30	1:2 to 1:24
α-[methoxyimino]-*N*-methyl-2-[[[1-[3-(trifluoromethyl)phenyl]ethoxy]imino]-methyl]benzeneacetamide	9:1 to 1:18	3:1 to 1:6	3:1 to 1:3
N'-[4-[4-chloro-3-(trifluoromethyl)-phenoxy]-2,5-dimethylphenyl]-*N*-ethyl-*N*-methylmethanimidamide	15:1 to 1:18	5:1 to 1:6	3:1 to 1:3
N-(4-chloro-2-nitrophenyl)-*N*-ethyl-4-methylbenzenesulfonamide	15:1 to 1:18	5:1 to 1:6	3:1 to 1:3
2-[[[3-(2,6-dichlorophenyl)-1-methyl-2-propen-1-ylidene]amino]oxy]methyl]-α-(methoxyimino)-*N*-methylbenzeneacetamide	9:1 to 1:18	3:1 to 1:6	3:1 to 1:3

Component (b)	Typical Weight Ratio	More Typical Weight Ratio	Most Typical Weight Ratio
pentyl *N*-[4-[[[[(1-methyl-1*H*-tetrazol-5-yl)phenylmethylene]amino]oxy]methyl]-2-thiazolyl]carbamate	9:1 to 1:18	3:1 to 1:6	3:1 to 1:3
pentyl *N*-[6-[[[[(1-methyl-1*H*-tetrazol-5-yl)phenylmethylene]amino]oxy]methyl]-2-pyridinyl]carbamate	9:1 to 1:18	3:1 to 1:6	3:1 to 1:3
2-[(3-bromo-6-quinolinyl)oxy]-*N*-(1,1-dimethyl-2-butyn-1-yl)-2-(methylthio)acetamide	5:1 to 1:22	2:1 to 1:8	2:1 to 1:4
2-[(3-ethynyl-6-quinolinyl)oxy]-*N*-[1-(hydroxymethyl)-1-methyl-2-propyn-1-yl]-2-(methylthio)acetamide	5:1 to 1:22	2:1 to 1:8	2:1 to 1:4
N-(1,1-dimethyl-2-butyn-1-yl)-2-[(3-ethynyl-6-quinolinyl)oxy]-2-(methylthio)acetamide	5:1 to 1:22	2:1 to 1:8	2:1 to 1:4

As already noted, the present invention includes embodiments wherein in the composition comprising components (a) and (b), component (b) comprises at least one fungicidal compound from each of two groups selected from (b1) through (b46). Tables C1 through C43 list specific mixtures (compound numbers refer to compounds in Index Table A) to illustrate embodiments wherein component (b) includes at least one fungicidal compound from each of two groups selected from (b1) through (b46). In Table C1, each line below the column headings "Component (a)" and "Component (b)" specifically discloses a mixture of Component (a), which is Compound 3, with at least two Component (b) fungicidal compounds. The entries under the heading "Illustrative Ratios" disclose three specific weight ratios of Component (a) to each Component (b) fungicidal compound in sequence for the disclosed mixture. For example, the first line discloses a mixture of Compound 3 with cyproconazole and azoxystrobin and lists weight ratios of Compound 3 to cyproconazole to azoxystrobin of 1:1:1 , 2:1:1 or 3:1:1.

Table C1

Component (a)	Component (b)		Illustrative Ratios(*)		
Compound 3	cyproconazole	azoxystrobin	1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	cyproconazole	kresoxim-methyl	1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	cyproconazole	picoxystrobin	1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	cyproconazole	pyraclostrobin	1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	cyproconazole	pyrametrostrobin	1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	cyproconazole	pyraoxystrobin	1:1:1	2:1:1	3:1:1

Component (a)	Component (b)			Illustrative Ratios(*)		
Compound 3	cyproconazole	trifloxystrobin		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	cyproconazole	bixafen		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	cyproconazole	boscalid		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	cyproconazole	cyflufenamid		1:2:1	2:2:1	3:2:1
Compound 3	cyproconazole	fluopyram		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	cyproconazole	isopyrazam		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	cyproconazole	metrafenone		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	cyproconazole	penthiopyrad		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	cyproconazole	proquinazid		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	cyproconazole	pyriofenone		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	cyproconazole	quinoxyfen		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	cyproconazole	sedaxane		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	cyproconazole	picoxystrobin	proquinazid	1:1:1:1	2:1:1:1	3:1:1:1
Compound 3	cyproconazole	trifloxystrobin	proquinazid	1:1:1:1	2:1:1:1	3:1:1:1
Compound 3	difenconazole	azoxystrobin		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	difenconazole	kresoxim-methyl		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	difenconazole	picoxystrobin		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	difenconazole	pyraclostrobin		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	difenconazole	pyrametostrobin		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	difenoconazole	pyraoxystrobin		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	difenconazole	trifloxystrobin		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	difenconazole	bixafen		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	difenconazole	boscalid		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	difenconazole	cyflufenamid		1:2:1	2:2:1	3:2:1
Compound 3	difenconazole	fluopyram		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	difenconazole	isopyrazam		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	difenconazole	metrafenone		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	difenconazole	penthiopyrad		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	difenconazole	proquinazid		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	difenconazole	pyriofenone		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	difenconazole	quinoxyfen		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	difenconazole	sedaxane		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	difenconazole	picoxystrobin	proquinazid	1:1:1:1	2:1:1:1	3:1:1:1
Compound 3	difenconazole	trifloxystrobin	proquinazid	1:1:1:1	2:1:1:1	3:1:1:1
Compound 3	epoxiconazole	azoxystrobin		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	epoxiconazole	kresoxim-methyl		1:1:1	2:1:1	3:1:1

Component (a)	Component (b)			Illustrative Ratios(*)		
Compound 3	epoxiconazole	picoxystrobin		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	epoxiconazole	pyraclostrobin		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	epoxiconazole	pyrametostrobin		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	epoxiconazole	pyraoxystrobin		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	epoxiconazole	trifloxystrobin		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	epoxiconazole	bixafen		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	epoxiconazole	boscalid		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	epoxiconazole	cyflufenamid		1:2:1	2:2:1	3:2:1
Compound 3	epoxiconazole	fluopyram		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	epoxiconazole	isopyrazam		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	epoxiconazole	metrafenone		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	epoxiconazole	penthiopyrad		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	epoxiconazole	proquinazid		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	epoxiconazole	pyriofenone		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	epoxiconazole	quinoxyfen		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	epoxiconazole	sedaxane		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	epoxiconazole	picoxystrobin	proquinazid	1:1:1:1	2:1:1:1	3:1:1:1
Compound 3	epoxiconazole	trifloxystrobin	proquinazid	1:1:1:1	2:1:1:1	3:1:1:1
Compound 3	metconazole	azoxystrobin		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	metconazole	kresoxim-methyl		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	metconazole	picoxystrobin		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	metconazole	pyraclostrobin		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	metconazole	pyrametostrobin		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	metconazole	pyraoxystrobin		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	metconazole	trifloxystrobin		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	metconazole	bixafen		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	metconazole	boscalid		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	metconazole	cyflufenamid		1:2:1	2:2:1	3:2:1
Compound 3	metconazole	fluopyram		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	metconazole	isopyrazam		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	metconazole	metrafenone		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	metconazole	penthiopyrad		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	metconazole	proquinazid		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	metconazole	pyriofenone		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	metconazole	quinoxyfen		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	metconazole	sedaxane		1:1:2	2:1:2	3:1:2

Component (a)	Component (b)			Illustrative Ratios(*)		
Compound 3	metconazole	picoxystrobin	proquinazid	1:1:1:1	2:1:1:1	3:1:1:1
Compound 3	metconazole	trifloxystrobin	proquinazid	1:1:1:1	2:1:1:1	3:1:1:1
Compound 3	myclobutanil	azoxystrobin		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	myclobutanil	kresoxim-methyl		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	myclobutanil	picoxystrobin		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	myclobutanil	pyraclostrobin		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	myclobutanil	pyrametostrobin		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	myclobutanil	pyraoxystrobin		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	myclobutanil	trifloxystrobin		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	myclobutanil	bixafen		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	myclobutanil	boscalid		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	myclobutanil	cyflufenamid		1:2:1	2:2:1	3:2:1
Compound 3	myclobutanil	fluopyram		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	myclobutanil	isopyrazam		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	myclobutanil	metrafenone		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	myclobutanil	penthiopyrad		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	myclobutanil	proquinazid		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	myclobutanil	pyriofenone		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	myclobutanil	quinoxyfen		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	myclobutanil	sedaxane		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	myclobutanil	picoxystrobin	proquinazid	1:1:1:1	2:1:1:1	3:1:1:1
Compound 3	myclobutanil	trifloxystrobin	proquinazid	1:1:1:1	2:1:1:1	3:1:1:1
Compound 3	prothioconazole	azoxystrobin		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	prothioconazole	kresoxim-methyl		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	prothioconazole	picoxystrobin		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	prothioconazole	pyraclostrobin		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	prothioconazole	pyrametostrobin		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	prothioconazole	pyraoxystrobin		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	prothioconazole	trifloxystrobin		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	prothioconazole	bixafen		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	prothioconazole	boscalid		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	prothioconazole	cyflufenamid		1:2:1	2:2:1	3:2:1
Compound 3	prothioconazole	fluopyram		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	prothioconazole	isopyrazam		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	prothioconazole	metrafenone		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	prothioconazole	penthiopyrad		1:1:2	2:1:2	3:1:2

Component (a)	Component (b)			Illustrative Ratios(*)		
Compound 3	prothioconazole	proquinazid		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	prothioconazole	pyriofenone		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	prothioconazole	quinoxyfen		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	prothioconazole	sedaxane		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	prothioconazole	picoxystrobin	proquinazid	1:1:1:1	2:1:1:1	3:1:1:1
Compound 3	prothioconazole	trifloxystrobin	proquinazid	1:1:1:1	2:1:1:1	3:1:1:1
Compound 3	tebuconazole	azoxystrobin		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	tebuconazole	kresoxim-methyl		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	tebuconazole	picoxystrobin		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	tebuconazole	pyraclostrobin		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	tebuconazole	pyrametostrobin		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	tebuconazole	pyraoxystrobin		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	tebuconazole	trifloxystrobin		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	tebuconazole	bixafen		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	tebuconazole	boscalid		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	tebuconazole	cyflufenamid		1:2:1	2:2:1	3:2:1
Compound 3	tebuconazole	fluopyram		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	tebuconazole	isopyrazam		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	tebuconazole	metrafenone		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	tebuconazole	penthiopyrad		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	tebuconazole	proquinazid		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	tebuconazole	pyriofenone		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	tebuconazole	quinoxyfen		1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compound 3	tebuconazole	sedaxane		1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compound 3	tebuconazole	picoxystrobin	proquinazid	1:1:1:1	2:1:1:1	3:1:1:1
Compound 3	tebuconazole	trifloxystrobin	proquinazid	1:1:1:1	2:1:1:1	3:1:1:1

(*) Ratios of Component (a) relative to Component (b) in sequence, by weight.

Tables C2 through C43 are each constructed the same as Table C1 above except that entries below the "Component (a)" column heading are replaced with the respective Component (a) Column Entry shown below. Thus, for example, in Table C2 the entries below the "Component (a)" column heading all recite "Compound 7", and the first line in below the column headings in Table C2 specifically discloses a mixture of Compound 7 with cyproconazole and azoxystrobin, and the illustrative weight ratios of 1:1:1, 2:1:1 and 3:1:1 of Compound 7:cyproconazole:azoxystrobin. Tables C3 through C43 are constructed similarly.

Table Number	Component (a) Column Entry	Table Number	Component (a) Column Entry
C2	Compound 7	C23	Compound 252
C3	Compound 8	C24	Compound 253
C4	Compound 13	C25	Compound 254
C5	Compound 17	C26	Compound 257
C6	Compound 40	C27	Compound 258
C7	Compound 47	C28	Compound 259
C8	Compound 81	C29	Compound 260
C9	Compound 82	C30	Compound 261
C10	Compound 122	C31	Compound 262
C11	Compound 136	C32	Compound 263
C12	Compound 143	C33	Compound 264
C13	Compound 144	C34	Compound 265
C14	Compound 161	C35	Compound 266
C15	Compound 195	C36	Compound 267
C16	Compound 238	C37	Compound 268
C17	Compound 239	C38	Compound 269
C18	Compound 240	C39	Compound 270
C19	Compound 241	C40	Compound 271
C20	Compound 244	C41	Compound 273
C21	Compound 245	C42	Compound 275
C22	Compound 247	C43	Compound 276

Of note is a composition of the present invention comprising a compound of Formula **1** (or an *N*-oxide or salt thereof) with at least one other fungicidal compound that has a different site of action from the compound of Formula **1**. In certain instances, a combination with at least one other fungicidal compound having a similar spectrum of control but a different site of action will be particularly advantageous for resistance management. Thus, a composition of the present invention can advantageously comprise at least one fungicidal active compound selected from the group consisting of (b1) through (b46) as described above, having a similar spectrum of control but a different site of action.

Compositions of component (a), or component (a) with component (b), can be further mixed with one or more other biologically active compounds or agents including insecticides, nematocides, bactericides, acaricides, herbicides, herbicide safeners, growth regulators such as insect molting inhibitors and rooting stimulants, chemosterilants, semiochemicals, repellents, attractants, pheromones, feeding stimulants, plant nutrients, other biologically active compounds or entomopathogenic bacteria, virus or fungi to form a multi-component pesticide giving an even broader spectrum of agricultural protection. Thus

the present invention also pertains to a composition comprising a fungicidally effective amount of component (a), or a mixture of component (a) with component (b), and a biologically effective amount of at least one additional biologically active compound or agent and can further comprise at least one of a surfactant, a solid diluent or a liquid diluent. The other biologically active compounds or agents can also be separately formulated in compositions comprising at least one of a surfactant, solid or liquid diluent. For compositions of the present invention, one or more other biologically active compounds or agents can be formulated together with one or both of components (a) and (b) to form a premix, or one or more other biologically active compounds or agents can be formulated separately from components (a) and (b) and the formulations combined together before application (e.g., in a spray tank) or, alternatively, applied in succession.

Examples of such biologically active compounds or agents with which compositions of component (a), or component (a) with component (b), can be formulated are: insecticides such as abamectin, acephate, acetamiprid, acetoprole, acrinathrin, aldicarb, amidoflumet, amitraz, avermectin, azadirachtin, azinphos-methyl, bifenthrin, bifenazate, bistrifluron, buprofezin, carbofuran, cartap, chinomethionat, chlorfenapyr, chlorfluazuron, chlorantraniliprole, chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, chlorobenzilate, chromafenozide, clothianidin, cyantraniliprole, cyflumetofen, cyfluthrin, beta-cyfluthrin, cyhalothrin, gamma-cyhalothrin, lambda-cyhalothrin, cyhexatin, cypermethrin, cyromazine, deltamethrin, diafenthiuron, diazinon, dicofol, dieldrin, dienochlor, diflubenzuron, dimefluthrin, dimethoate, dinotefuran, diofenolan, emamectin, endosulfan, esfenvalerate, ethiprole, etoxazole, fenamiphos, fenazaquin, fenbutatin oxide, fenothiocarb, fenoxycarb, fenpropathrin, fenpyroximate, fenvalerate, fipronil, flonicamid, flubendiamide, flucythrinate, tau-fluvalinate, flufenerim, flufenoxuron, fonophos, halofenozide, hexaflumuron, hexythiazox, hydramethylnon, imicyafos, imidacloprid, indoxacarb, isofenphos, lufenuron, malathion, meperfluthrin, metaflumizone, metaldehyde, methamidophos, methidathion, methomyl, methoprene, methoxychlor, methoxyfenozide, metofluthrin, milbemycin oxime, monocrotophos, nicotine, nitenpyram, nithiazine, novaluron, noviflumuron, oxamyl, parathion, parathion-methyl, permethrin, phorate, phosalone, phosmet, phosphamidon, pirimicarb, profenofos, profluthrin, propargite, prothiocarb, protrifenbute, pymetrozine, pyrafluprole, pyrethrin, pyridaben, pyridalyl, pyrifluquinazon, pyriprole, pyriproxyfen, rotenone, ryanodine, spinetoram, spinosad, spiridiclofen, spiromesifen, spirotetramat, sulfoxaflor, sulprofos, tebufenozide, tebufenpyrad, teflubenzuron, tefluthrin, terbufos, tetrachlorvinphos, tetramethylfluthrin, thiacloprid, thiamethoxam, thiodicarb, thiosultap-sodium, tolfenpyrad, tralomethrin, triazamate, trichlorfon, triflumuron; nematocides such as aldicarb, imicyafos, oxamyl and fenamiphos; bactericides such as streptomycin; acaricides such as amitraz, chinomethionat, chlorobenzilate, cyenopyrafen, cyhexatin, dicofol, dienochlor, etoxazole, fenazaquin, fenbutatin oxide, fenpropathrin, fenpyroximate,

hexythiazox, propargite, pyridaben and tebufenpyrad; and biological agents including entomopathogenic bacteria, such as *Bacillus thuringiensis* subsp. *aizawai*, *Bacillus thuringiensis* subsp. *kurstaki*, and the encapsulated delta-endotoxins of *Bacillus thuringiensis* (e.g., Cellcap, MPV, MPVII); entomopathogenic fungi, such as green muscardine fungus; and entomopathogenic virus including baculovirus, nucleopolyhedro virus (NPV) such as HzNPV, AfNPV; and granulosis virus (GV) such as CpGV.

General references for these agricultural protectants (i.e. insecticides, fungicides, nematocides, acaricides, herbicides and biological agents) include *The Pesticide Manual, 13th Edition*, C. D. S. Tomlin, Ed., British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, U.K., 2003 and *The BioPesticide Manual, 2nd Edition*, L. G. Copping, Ed., British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, U.K., 2001.

For embodiments where one or more of these various mixing partners are used, the weight ratio of these various mixing partners (in total) to component (a), or a mixture of component (a) with component (b), is generally between about 1:3000 and about 3000:1. Of note are weight ratios between about 1:100 and about 3000:1, or between about 1:30 and about 300:1 (for example ratios between about 1:1 and about 30:1). It will be evident that including these additional components may expand the spectrum of diseases controlled beyond the spectrum controlled by component (a), or a mixture of component (a) with component (b).

Component (a) compounds and/or combinations thereof with component (b) compounds and/or one or more other biologically active compounds or agents can be applied to plants genetically transformed to express proteins toxic to invertebrate pests (such as *Bacillus thuringiensis* delta-endotoxins). The effect of the exogenously applied present component (a) alone or in combination with component (b) may be synergistic with the expressed toxin proteins.

Of note is the combination or the composition comprising component (a), or components (a) and (b), as described in the Summary of the Invention further comprising at least one invertebrate pest control compound or agent (e.g., insecticide, acaricide). Of particular note is a composition comprising component (a) and at least one (i.e. one or more) invertebrate pest control compound or agent, which then can be subsequently combined with component (b) to provide a composition comprising components (a) and (b) and the one or more invertebrate pest control compounds or agents. Alternatively without first mixing with component (b), a biologically effective amount of the composition comprising component (a) with at least one invertebrate pest control agent can be applied to a plant or plant seed (directly or through the environment of the plant or plant seed) to protect the plant or plant seed from diseases caused by fungal pathogens and injury caused by invertebrate pests.

For embodiments where one or more of invertebrate pest control compounds are used, the weight ratio of these compounds (in total) to the component (a) compounds is typically

between about 1:3000 and about 3000:1. Of note are weight ratios between about 1:300 and about 300:1 (for example ratios between about 1:30 and about 30:1). One skilled in the art can easily determine through simple experimentation the biologically effective amounts of active ingredients necessary for the desired spectrum of biological activity.

Of note is a composition of the present invention which comprises in addition to a component (a) compound, alone or in combination with component (b), at least one invertebrate pest control compound or agent selected from the group consisting of abamectin, acephate, acetamiprid, acetoprole, acrinathrin, aldicarb, amidoflumet, amitraz, avermectin, azadirachtin, azinphos-methyl, bifenthrin, bifenazate, bistrifluron, buprofezin, carbofuran, cartap, chinomethionat, chlorfenapyr, chlorfluazuron, chlorantraniliprole, chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, chlorobenzilate, chromafenozide, clothianidin, cyantraniliprole, cyflumetofen, cyfluthrin, beta-cyfluthrin, cyhalothrin, gamma-cyhalothrin, lambda-cyhalothrin, cyhexatin, cypermethrin, cyromazine, deltamethrin, diafenthiuron, diazinon, dicofol, dieldrin, dienochlor, diflubenzuron, dimefluthrin, dimethoate, dinotefuran, diofenolan, emamectin, endosulfan, esfenvalerate, ethiprole, etoxazole, fenamiphos, fenazaquin, fenbutatin oxide, fenothiocarb, fenoxycarb, fenpropathrin, fenpyroximate, fenvalerate, fipronil, flonicamid, flubendiamide, flucythrinate, tau-fluvalinate, flufenerim, flufenoxuron, fonophos, halofenozide, hexaflumuron, hexythiazox, hydramethylnon, imicyafos, imidacloprid, indoxacarb, isofenphos, lufenuron, malathion, meperfluthrin, metaflumizone, metaldehyde, methamidophos, methidathion, methomyl, methoprene, methoxychlor, methoxyfenozide, metofluthrin, milbemycin oxime, monocrotophos, nicotine, nitenpyram, nithiazine, novaluron, noviflumuron, oxamyl, parathion, parathion-methyl, permethrin, phorate, phosalone, phosmet, phosphamidon, pirimicarb, profenofos, profluthrin, propargite, protrifenbute, pymetrozine, pyrafluprole, pyrethrin, pyridaben, pyridalyl, pyrifluquinazon, pyriprole, pyriproxyfen, rotenone, ryanodine, spinetoram, spinosad, spiridiclofen, spiromesifen, spirotetramat, sulfoxaflor, sulprofos, tebufenozide, tebufenpyrad, teflubenzuron, tefluthrin, terbufos, tetrachlorvinphos, tetramethylfluthrin, thiacloprid, thiamethoxam, thiodicarb, thiosultap-sodium, tolfenpyrad, tralomethrin, triazamate, trichlorfon, triflumuron, *Bacillus thuringiensis* subsp. *aizawai*, *Bacillus thuringiensis* subsp. *kurstaki*, nucleopolyhedro viruses, encapsulated delta-endotoxins of *Bacillus thuringiensis*, baculoviruses, entomopathogenic bacteria, entomopathogenic viruses and entomopathogenic fungi. Of note is the aforedescribed list excluding meperflutrin, sulfoxaflor and tetramethylfluthrin.

In certain instances, combinations of a component (a) compound, alone or in mixture with component (b), with other biologically active (particularly invertebrate pest control) compounds or agents (i.e. active ingredients) can result in a greater-than-additive (i.e. synergistic) effect. Reducing the quantity of active ingredients released in the environment while ensuring effective pest control is always desirable. When synergism of invertebrate

pest control active ingredients occurs at application rates giving agronomically satisfactory levels of invertebrate pest control, such combinations can be advantageous for reducing crop production cost and decreasing environmental load.

Table D1 lists specific combinations of invertebrate pest control agents with Compound 3 (identified in Index Table A) as a component (a) compound illustrative of mixtures and compositions comprising these active ingredients and methods using them according to the present invention. The second column of Table D1 lists the specific invertebrate pest control agents (e.g., "Abamectin" in the first line). The third column of Table D1 lists the mode of action (if known) or chemical class of the invertebrate pest control agents. The fourth column of Table D1 lists embodiment(s) of ranges of weight ratios for rates at which the invertebrate pest control agent is typically applied relative to Compound 3 alone or in combination with component (b) (e.g., "50:1 to 1:50" of abamectin relative to a Compound 3 by weight). Thus, for example, the first line of Table D1 specifically discloses the combination of Compound 3 with abamectin is typically applied in a weight ratio between 50:1 to 1:50. The remaining lines of Table D1 are to be construed similarly.

Table D1

Component (a)	Invertebrate Pest Control Agent	Mode of Action or Chemical Class	Typical Weight Ratio
Compound 3	Abamectin	macrocyclic lactones	50:1 to 1:50
Compound 3	Acetamiprid	neonicotinoids	150:1 to 1:200
Compound 3	Amitraz	octopamine receptor ligands	200:1 to 1:100
Compound 3	Avermectin	macrocyclic lactones	50:1 to 1:50
Compound 3	Azadirachtin	ecdysone agonists	100:1 to 1:120
Compound 3	Beta-cyfluthrin	sodium channel modulators	150:1 to 1:200
Compound 3	Bifenthrin	sodium channel modulators	100:1 to 1:10
Compound 3	Buprofezin	chitin synthesis inhibitors	500:1 to 1:50
Compound 3	Cartap	nereistoxin analogs	100:1 to 1:200
Compound 3	Chlorantraniliprole	ryanodine receptor ligands	100:1 to 1:120
Compound 3	Chlorfenapyr	mitochondrial electron transport inhibitors	300:1 to 1:200
Compound 3	Chlorpyrifos	cholinesterase inhibitors	500:1 to 1:200
Compound 3	Clothianidin	neonicotinoids	100:1 to 1:400
Compound 3	Cyantraniliprole	ryanodine receptor ligands	100:1 to 1:120
Compound 3	Cyfluthrin	sodium channel modulators	150:1 to 1:200
Compound 3	Cyhalothrin	sodium channel modulators	150:1 to 1:200
Compound 3	Cypermethrin	sodium channel modulators	150:1 to 1:200
Compound 3	Cyromazine	chitin synthesis inhibitors	400:1 to 1:50

Component (a)	Invertebrate Pest Control Agent	Mode of Action or Chemical Class	Typical Weight Ratio
Compound 3	Deltamethrin	sodium channel modulators	50:1 to 1:400
Compound 3	Dieldrin	cyclodiene insecticides	200:1 to 1:100
Compound 3	Dinotefuran	neonicotinoids	150:1 to 1:200
Compound 3	Diofenolan	molting inhibitor	150:1 to 1:200
Compound 3	Emamectin	macrocyclic lactones	50:1 to 1:10
Compound 3	Endosulfan	cyclodiene insecticides	200:1 to 1:100
Compound 3	Esfenvalerate	sodium channel modulators	100:1 to 1:400
Compound 3	Ethiprole	GABA-regulated chloride channel blockers	200:1 to 1:100
Compound 3	Fenothiocarb		150:1 to 1:200
Compound 3	Fenoxycarb	juvenile hormone mimics	500:1 to 1:100
Compound 3	Fenvalerate	sodium channel modulators	150:1 to 1:200
Compound 3	Fipronil	GABA-regulated chloride channel blockers	150:1 to 1:100
Compound 3	Flonicamid		200:1 to 1:100
Compound 3	Flubendiamide	ryanodine receptor ligands	100:1 to 1:120
Compound 3	Flufenoxuron	chitin synthesis inhibitors	200:1 to 1:100
Compound 3	Hexaflumuron	chitin synthesis inhibitors	300:1 to 1:50
Compound 3	Hydramethylnon	mitochondrial electron transport inhibitors	150:1 to 1:250
Compound 3	Imidacloprid	neonicotinoids	1000:1 to 1:1000
Compound 3	Indoxacarb	sodium channel modulators	200:1 to 1:50
Compound 3	Lambda-cyhalothrin	sodium channel modulators	50:1 to 1:250
Compound 3	Lufenuron	chitin synthesis inhibitors	500:1 to 1:250
Compound 3	Meperfluthrin	sodium channel modulators	100:1 to 1:400
Compound 3	Metaflumizone		200:1 to 1:200
Compound 3	Methomyl	cholinesterase inhibitors	500:1 to 1:100
Compound 3	Methoprene	juvenile hormone mimics	500:1 to 1:100
Compound 3	Methoxyfenozide	ecdysone agonists	50:1 to 1:50
Compound 3	Nitenpyram	neonicotinoids	150:1 to 1:200
Compound 3	Nithiazine	neonicotinoids	150:1 to 1:200
Compound 3	Novaluron	chitin synthesis inhibitors	500:1 to 1:150
Compound 3	Oxamyl	cholinesterase inhibitors	200:1 to 1:200
Compound 3	Pymetrozine		200:1 to 1:100
Compound 3	Pyrethrin	sodium channel modulators	100:1 to 1:10

Component (a)	Invertebrate Pest Control Agent	Mode of Action or Chemical Class	Typical Weight Ratio
Compound 3	Pyridaben	mitochondrial electron transport inhibitors	200:1 to 1:100
Compound 3	Pyridalyl		200:1 to 1:100
Compound 3	Pyriproxyfen	juvenile hormone mimics	500:1 to 1:100
Compound 3	Ryanodine	ryanodine receptor ligands	100:1 to 1:120
Compound 3	Spinetoram	macrocyclic lactones	150:1 to 1:100
Compound 3	Spinosad	macrocyclic lactones	500:1 to 1:10
Compound 3	Spirodiclofen	lipid biosynthesis inhibitors	200:1 to 1:200
Compound 3	Spiromesifen	lipid biosynthesis inhibitors	200:1 to 1:200
Compound 3	Sulfoxaflor		200:1 to 1:200
Compound 3	Tebufenozide	ecdysone agonists	500:1 to 1:250
Compound 3	Tetramethylfluthrin	sodium channel modulators	100:1 to 1:40
Compound 3	Thiacloprid	neonicotinoids	100:1 to 1:200
Compound 3	Thiamethoxam	neonicotinoids	1250:1 to 1:1000
Compound 3	Thiodicarb	cholinesterase inhibitors	500:1 to 1:400
Compound 3	Thiosultap-sodium		150:1 to 1:100
Compound 3	Tralomethrin	sodium channel modulators	150:1 to 1:200
Compound 3	Triazamate	cholinesterase inhibitors	250:1 to 1:100
Compound 3	Triflumuron	chitin synthesis inhibitors	200:1 to 1:100
Compound 3	*Bacillus thuringiensis*	biological agents	50:1 to 1:10
Compound 3	*Bacillus thuringiensis* delta-endotoxin	biological agents	50:1 to 1:10
Compound 3	NPV (e.g., Gemstar)	biological agents	50:1 to 1:10

Tables D2 through D43 are each constructed the same as Table D1 above except that entries below the "Component (a)" column heading are replaced with the respective Component (a) Column Entry shown below. Thus, for example, in Table D2 the entries below the "Component (a)" column heading all recite "Compound 7", and the first line in below the column headings in Table D2 specifically discloses a mixture of Compound 7 with abamectin. Tables D3 through D43 are constructed similarly.

Table Number	Component (a) Column Entries	Table Number	Component (a) Column Entries
D2	Compound 7	D23	Compound 252
D3	Compound 8	D24	Compound 253
D4	Compound 13	D25	Compound 254
D5	Compound 17	D26	Compound 257
D6	Compound 40	D27	Compound 258

Table Number	Component (a) Column Entries	Table Number	Component (a) Column Entries
D7	Compound 47	D28	Compound 259
D8	Compound 81	D29	Compound 260
D9	Compound 82	D30	Compound 261
D10	Compound 122	D31	Compound 262
D11	Compound 136	D32	Compound 263
D12	Compound 143	D33	Compound 264
D13	Compound 144	D34	Compound 265
D14	Compound 161	D35	Compound 266
D15	Compound 195	D36	Compound 267
D16	Compound 238	D37	Compound 268
D17	Compound 239	D38	Compound 269
D18	Compound 240	D39	Compound 270
D19	Compound 241	D40	Compound 271
D20	Compound 244	D41	Compound 273
D21	Compound 245	D42	Compound 275
D22	Compound 247	D43	Compound 276

One embodiment of invertebrate pest control agents (e.g., insecticides and acaricides) for mixing with compounds of component (a) include sodium channel modulators such as bifenthrin, cypermethrin, cyhalothrin, lambda-cyhalothrin, cyfluthrin, beta-cyfluthrin, deltamethrin, dimefluthrin, esfenvalerate, fenvalerate, indoxacarb, meperfluthrin, metofluthrin, profluthrin, pyrethrin, tetramethylfluthrin and tralomethrin; cholinesterase inhibitors such as chlorpyrifos, methomyl, oxamyl, thiodicarb and triazamate; neonicotinoids such as acetamiprid, clothianidin, dinotefuran, imidacloprid, nitenpyram, nithiazine, thiacloprid and thiamethoxam; insecticidal macrocyclic lactones such as spinetoram, spinosad, abamectin, avermectin and emamectin; GABA (γ-aminobutyric acid)-regulated chloride channel blockers such as endosulfan, ethiprole and fipronil; chitin synthesis inhibitors such as buprofezin, cyromazine, flufenoxuron, hexaflumuron, lufenuron, novaluron, noviflumuron and triflumuron; juvenile hormone mimics such as diofenolan, fenoxycarb, methoprene and pyriproxyfen; octopamine receptor ligands such as amitraz; ecdysone agonists such as azadirachtin, methoxyfenozide and tebufenozide; ryanodine receptor ligands such as ryanodine, anthranilic diamides such as chlorantraniliprole, cyantraniliprole and flubendiamide; nereistoxin analogs such as cartap; mitochondrial electron transport inhibitors such as chlorfenapyr, hydramethylnon and pyridaben; lipid biosynthesis inhibitors such as spirodiclofen and spiromesifen; cyclodiene insecticides such as dieldrin; cyflumetofen; fenothiocarb; flonicamid; metaflumizone; pyrafluprole; pyridalyl; pyriprole; pymetrozine; spirotetramat; and thiosultap-sodium. One embodiment of

biological agents for mixing with compounds of component (a) include nucleopolyhedro virus such as HzNPV and AfNPV; *Bacillus thuringiensis* and encapsulated delta-endotoxins of *Bacillus thuringiensis* such as Cellcap, MPV and MPVII; as well as naturally occurring and genetically modified viral insecticides including members of the family Baculoviridae as well as entomophagous fungi. Of note is a composition comprising component (a) and at least one additional biologically active compound or agent selected from the Invertebrate Pest Control Agents listed in Table D1 above.

The compositions of this invention are useful as plant disease control agents. The present invention therefore further comprises a method for controlling plant diseases caused by fungal plant pathogens comprising applying to the plant or portion thereof to be protected, or to the plant seed or vegetative propagation unit to be protected, an effective amount of a composition of the invention (e.g., a composition comprising component (a), or components (a) and (b)). This aspect of the present invention can also be described as a method for protecting a plant or plant seed from diseases caused by fungal pathogens comprising applying a fungicidally effective amount of a composition of the invention to the plant (or portion thereof) or plant seed (directly or through the environment (e.g., growing medium) of the plant or plant seed).

Plant disease control is ordinarily accomplished by applying an effective amount of a composition of the invention (e.g., comprising component (a), or a mixture of components (a) and (b)), typically as a formulated composition, either pre- or post-infection, to the portion of the plant to be protected such as the roots, stems, foliage, fruit, seeds, tubers or bulbs, or to the media (soil or sand) in which the plants to be protected are growing. Component (a) or mixtures thereof can also be applied to seeds to protect the seeds and seedlings developing from the seeds. The mixtures can also be applied through irrigation water to treat plants.

Suitable rates of application (e.g., fungicidally effective amounts) of component (a) (i.e. at least one compound selected from compounds of Formula **1**, *N*-oxides and salts thereof) as well as suitable rates of applicaton (e.g., biologically effective amounts, fungicidally effective amounts or insecticidally effective amounts) for the mixtures and compositions comprising component (a) according to this invention can be influenced by many factors of the environment and should be determined under actual use conditions. Foliage can normally be protected when treated at a rate of from less than about 1 g/ha to about 5,000 g/ha of active ingredients. Seed and seedlings can normally be protected when seed is treated at a rate of from about 0.1 to about 10 g per kilogram of seed; and vegetative propagation units (e.g., cuttings and tubers) can normally be protected when propagation unit is treated at a rate of from about 0.1 to about 10 g per kilogram of propagation unit. One skilled in the art can easily determine through simple experimentation the application rates of component (a), and mixtures and compositions thereof, containing particular

combinations of active ingredients according to this invention needed to provide the desired spectrum of plant protection and control of plant diseases and optionally other plant pests.

The compounds of Formula **1**, *N*-oxides, and salts thereof, are particularly efficacious for controlling plant diseases caused by fungal pathogens, particularly in the Basidomycete and Ascomycete classes. Combining these compounds with other fungicidal compounds can provide control of diseases caused by a broad spectrum of fungal plant pathogens in the Basidiomycete, Ascomycete, Oomycete and Deuteromycete classes. Accordingly, mixtures and compositions described herein can control a broad spectrum of plant diseases, foliar pathogens of crops including: cereal grain crops such as wheat, barley, oats, rye, triticale, rice, maize, sorghum and millet; vine crops such as table and wine grapes; field crops such as oilseed rape (canola), sunflower; sugar beets, sugar cane, soybean, peanuts (groundnut), tobacco, alfafa, clover, lespedeza, trefoil and vetch; pome fruits such as apple, pear, crabapple, loquat, mayhaw and quince; stone fruits such as peaches, cherries, plums, apricots, nectarines and almonds; citrus fruits such as lemons, limes, oranges, grapefruit, mandarin (tangerines) and kumquat; root and tuber vegetables and field crops (and their foliage) such as artichoke, garden and sugar beet, carrot, cassava, ginger, ginseng, horseradish, parsnip, potato, radish, rutabaga, sweet potato, turnip and yam; bulb vegetables such as garlic, leek, onion and shallot; leafy vegetables such as arugula (roquette), celery, celery, cress, endive (escarole), fennel, head and leaf lettuce, parsley, radicchio (red chicory), rhubarb, spinach and Swiss chard; brassica (cole) leafy vegetables such as broccoli, broccoli raab (rapini), Brussels sprouts, cabbage, bok choy, cauliflower, collards, kale, kohlrabi, mustard and greens; legume vegetables (succulent or dried) such as lupin, bean (*Phaseolus* spp.) (including field bean, kidney bean, lima bean, navy bean, pinto bean, runner bean, snap bean, tepary bean and wax bean), bean (*Vigna* spp.) (including adzuki bean, asparagus bean, blackeyed pea, catjang, Chinese longbean, cowpea, crowder pea, moth bean, mung bean, rice bean, southern pea, urd bean and yardlong bean), broad bean (fava), chickpea (garbanzo), guar, jackbean, lablab bean, lentil and pea (*Pisum* spp.) (including dwarf pea, edible-podded pea, English pea, field pea, garden pea, green pea, snowpea, sugar snap pea, pigeon pea and soybean); fruiting vegetables such as eggplant, groundcherry (*Physalis* spp.), pepino and pepper (including bell pepper, chili pepper, cooking pepper, pimento, sweet pepper; tomatillo and tomato); cucurbit vegetables such as Chayote (fruit), Chinese waxgourd (Chinese preserving melon), citron melon, cucumber, gherkin, edible gourd (including hyotan, cucuzza, hechima, and Chinese okra), *Momordica* spp. (including balsam apple, balsam pear, bittermelon and Chinese cucumber), muskmelon (including cantaloupe and pumpkin), summer and winter squash (including butternut squash, calabaza, hubbard squash, acorn squash, spaghetti squash) and watermelon; berries such as blackberry (including bingleberry, boysenberry, dewberry, lowberry, marionberry, olallieberry and youngberry), blueberry, cranberry, currant, elderberry, gooseberry, huckleberry, loganberry,

raspberry and strawberry; tree nuts such as almond, beech nut, Brazil nut, butternut, cashew, chestnut, chinquapin, filbert (hazelnut), hickory nut, macadamia nut, pecan and walnut; tropical fruits and other crops such as bananas, plantains, mangos, coconuts, papaya, guava, avocado, lichee, agave, coffee, cacao, sugar cane, oil palm, sesame, rubber and spices; fiber crops such as cotton, flax and hemp; turfgrasses (including warm- and cool-season turfgrasses) such as bentgrass, Kentucky bluegrass, St. Augustine grass, tall fescue and Bermuda grass.

These pathogens include: Oomycetes, including *Phytophthora* pathogens such as *Phytophthora infestans*, *Phytophthora megasperma*, *Phytophthora parasitica*, *Phytophthora cinnamomi* and *Phytophthora capsici*, *Pythium* pathogens such as *Pythium aphanidermatum*, and pathogens in the Peronosporaceae family such as *Plasmopara viticola*, *Peronospora* spp. (including *Peronospora tabacina* and *Peronospora parasitica*), *Pseudoperonospora* spp. (including *Pseudoperonospora cubensis)* and *Bremia lactucae*; Ascomycetes, including *Alternaria* pathogens such as *Alternaria solani* and *Alternaria brassicae*, *Guignardia* pathogens such as *Guignardia bidwelli*, *Venturia* pathogens such as *Venturia inaequalis*, *Septoria* pathogens such as *Septoria nodorum* and *Septoria tritici*, powdery mildew disease pathogens such as *Blumeria* spp. (including *Blumeria graminis*) and *Erysiphe* spp. (including *Erysiphe polygoni*), *Uncinula necatur*, *Sphaerotheca fuligena* and *Podosphaera leucotricha*, *Pseudocercosporella herpotrichoides*, *Botrytis* pathogens such as *Botrytis cinerea*, *Monilinia fructicola*, *Sclerotinia* pathogens such as *Sclerotinia sclerotiorum*, *Magnaporthe grisea*, *Phomopsis viticola*, *Helminthosporium* pathogens such as *Helminthosporium tritici repentis*, *Pyrenophora teres*, anthracnose disease pathogens such as *Glomerella* or *Colletotrichum* spp. (such as *Colletotrichum graminicola* and *Colletotrichum orbiculare*), and *Gaeumannomyces graminis*; Basidiomycetes, including rust diseases caused by *Puccinia* spp. (such as *Puccinia recondita*, *Puccinia striiformis*, *Puccinia hordei*, *Puccinia graminis* and *Puccinia arachidis)*, *Hemileia vastatrix* and *Phakopsora pachyrhizi*; other pathogens including *Rhizoctonia* spp. (such as *Rhizoctonia solani and Rhizoctonia oryzae)*; *Fusarium* pathogens such as *Fusarium roseum*, *Fusarium graminearum* and *Fusarium oxysporum*; *Verticillium dahliae*; *Sclerotium rolfsii*; *Rynchosporium secalis*; *Cercosporidium personatum*, *Cercospora arachidicola* and *Cercospora beticola; Rutstroemia floccosum* (also known as *Sclerontina homoeocarpa*); and other genera and species closely related to these pathogens. Commonly, pathogens are referred to as diseases, and thus in the preceding sentence the word "pathogen" also refers to the plant disease caused by the pathogen. More precisely, plant diseases are caused by pathogens. Therefore, for example, powdery mildew diseases are plant diseases caused by powdery mildew pathogens, *Septoria* diseases are plant diseases caused by *Septoria* pathogens, and rust diseases are plant diseases caused by rust disease pathogens. Certain fungicidal compounds are also bactericidal, and therefore in addition to their fungicidal activity, the compositions or combinations can also have activity

against bacteria such as *Erwinia amylovora*, *Xanthomonas campestris*, *Pseudomonas syringae*, and other related species.

Remarkably, 2,6-substituted aniline-pyrazole compounds of Formula **1** (i.e. Formula **1** wherein X is NH, and R^1 and R^3 are other than H) wherein R^2 is H have now been discovered to have significantly improved pharmacokinetic properties compared to corresponding compounds wherein R^2 is other than H. In particular in vertebrate animals, compounds wherein R^2 is H instead of other than H have been found to have a significantly diminished distribution into fat, thereby reducing the possibility of bioaccumulation. Illustrative of 2,6-substituted aniline-pyrazole compounds of Formula **1** wherein R^2 is H are Compounds 239, 240, 241, 244, 245, 247, 252, 253, 254, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 273, 275 and 276 identified in Index Table A. Furthermore, in addition to having more favorable pharmacokinetic properties in vertebrate animals, 2,6-substituted anilino-pyrazole compounds of Formula **1** wherein R^1 is halogen, or more particularly Cl or Br, and R^3 is F or Cl, or more particularly F, have been discovered to retain remarkably high activity when R^2 is H against plant fungal diseases, such as caused by *Septoria tritici*.

The pharmacokinetic properties of compounds of Formula **1** can be measured using a wide variety of assay protocols known in the science of pharmacology. In one illustrative method involving a single oral dose, three male and three female rats receive a single dose of a test substance via oral gavage. Approximately 0.25 mL of blood is collected via tail vein immediately prior to dosing, and then at 0.25, 0.5, 1, 2, 4, 8, 12, 24 h and every 24 h thereafter until sacrifice. At sacrifice, fat is also collected to determine the fat:plasma ratio at sacrifice. Blood is collected into tubes that contain ethylenediaminetetracetic acid (EDTA) and centrifuged at 2500 x g in order to separate plasma from blood cells. The plasma is then extracted by protein precipitation using, for example, acetonitrile and a protein precipitation plate (e.g., Strata Impact Protein Precipitation Plate, part number CEO-7565 of Phenomenex, Torrance, CA, U.S.A.) following directions provided for the plate. Alternatively, the plasma is extracted just with acetonitrile, vortexed (i.e. mixed using a vortex mixer), and centrifuged to pellet the proteins. After removal of the proteins, the plasma is analyzed for parent compound and/or metabolites by liquid chromatography-mass spectrometry (LC/MS). The fat is homogenized and extracted by an organic solvent such as acetonitrile. The extract is then analyzed for parent compound and/or metabolites by LC/MS. The plasma pharmacokinetic data is then analyzed using nonlinear modeling software (e.g., WinNonlin™ from Pharsight, Cary, NC, U.S.A.) to determine half-life of the administered compound in plasma, the time after administration when the maximum plasma concentration is reached (T_{max}), the maximum plasma concentration (C_{max}) and the area under the plasma concentration curve (AUC). As analysis of fat requires rat sacrifice, fat data is obtained at single time points (i.e.the time of rat sacrifice). However, by using

multiple rats sacrificed after different intervals from time of dosing, such parameters as C_{max} for fat are determined. Using the above described method, Compounds 239, 240 and 241 identified in Index Table A are found to have a significantly diminished distribution into fat compared to corresponding compounds wherein R^2 is other than H.

In the present fungicidal compositions, the Formula **1** compounds of component (a) can work synergically with the additional fungicidal compounds of component (b) to provide such beneficial results as broadening the spectrum of plant diseases controlled, extending duration of preventative and curative protection, and suppressing proliferation of resistant fungal pathogens. In particular embodiments, compositions are provided in accordance with this invention that comprise proportions of component (a) and component (b) that are especially useful for controlling particular fungal diseases (such as *Alternaria solani*, *Blumeria graminis* f. sp. *tritici*, *Botrytis cinerea*, *Puccinia recondita* f. sp. *tritici*, *Rhizoctonia solani*, *Septoria nodorum*, *Septoria tritici*).

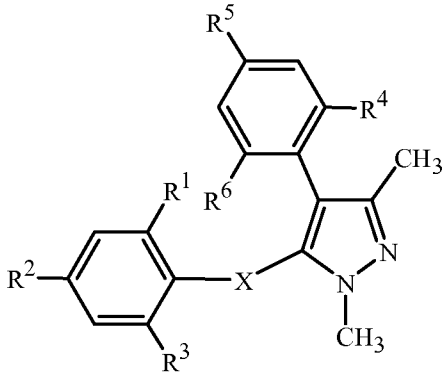
Mixtures of fungicides may also provide significantly better disease control than could be predicted based on the activity of the individual components. This synergism has been described as "the cooperative action of two components of a mixture, such that the total effect is greater or more prolonged than the sum of the effects of the two (or more) taken independently" (see P. M. L. Tames, *Neth. J. Plant Pathology* **1964**, *70*, 73–80). In methods providing plant disease control in which synergy is exhibited from a combination of active ingredients (e.g., fungicidal compounds) applied to the plant or seed, the active ingredients are applied in a synergistic weight ratio and synergistic (i.e. synergistically effective) amounts. Measures of disease control, inhibition and prevention cannot exceed 100%. Therefore expression of substantial synergism typically requires use of application rates of active ingredients wherein the active ingredients separately provide much less than 100% effect, so that their additive effect is substantially less than 100% to allow the possibility of increase in effect as result of synergism. On the other hand, application rates of active ingredients that are too low may show not show much activity in mixtures even with the benefit of synergism. One skilled in the art can easily identify and optimize through simple experimentation the weight ratios and application rates (i.e. amounts) of fungicidal compounds providing synergy.

The following Tests include tests demonstrating the efficacy of the present compounds for controlling specific pathogens; this efficacy is thus provided to fungicidal mixtures comprising the present compounds. The following Tests also include tests demonstrating the control efficacy of the mixtures of this invention on specific pathogens. The disease control afforded by the present compounds alone or in mixtures is not limited, however, to the pathogenic fungi species exemplified.

See Index Table A for compound descriptions. See Index Table B for melting point data. See Index Table C for ^{1}H NMR data. The following abbreviations are used in the

Index Tables which follow: Me is methyl, MeO is methoxy, EtO is ethoxy, and -CN is cyano. Because of symmetry, R^1 can be interchanged with R^3, and R^4 can be interchanged with R^6, if allowed by the definitions of R^1, R^3, R^4 and R^6. The abbreviation "Cmpd." stands for "Compound", and the abbreviation "Ex." stands for "Example" and is followed by a number indicating in which Synthesis Example the compound is prepared. Mass spectra (M.S.) are reported as the molecular weight of the highest isotopic abundance parent ion (M+1) formed by addition of H^+ (molecular weight of 1) to the molecule, observed by mass spectrometry using atmospheric pressure chemical ionization (AP^+). The presence of molecular ions containing one or more higher atomic weight isotopes of lower abundance (e.g., ^{37}Cl, ^{81}Br) is not reported.

INDEX TABLE A



Cmpd No.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	X	M.S.
1	F	H	H	Cl	F	H	NH	334
2	F	F	H	Cl	F	H	NH	352
3 (Ex. 1)	F	MeO	F	Cl	F	H	NH	**
4	F	F	F	Cl	F	H	NH	370
5	F	MeO	H	Cl	F	H	O	365
6	F	F	H	F	MeO	F	NH	366
7 (Ex. 2)	F	F	F	F	MeO	F	NH	**
8 (Ex. 6)	F	-CN	F	F	F	F	O	**
9	Cl	Cl	H	F	F	F	O	387
10	Cl	Cl	H	F	MeO	F	O	399
11	F	F	F	F	F	H	NH	354
12	F	MeO	F	F	F	H	NH	366
13 (Ex. 3)	F	-CN	F	Cl	F	H	O	**
14	F	-CN	F	F	MeO	H	O	374
15	F	Cl	F	F	MeO	F	O	***

Cmpd No.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	X	M.S.
16	F	MeO	F	Cl	Cl	H	NH	398
17 (Ex. 4)	F	F	H	Cl	Cl	H	NH	**
18	F	F	F	Cl	Cl	H	NH	386
19	F	MeO	F	F	F	F	NH	384
20	F	-CN	F	F	MeO	F	NH	391
21	F	MeO	F	F	MeO	F	NH	396
22	F	H	F	F	MeO	F	O	367
23	Cl	F	H	F	MeO	F	NH	382
24	F	Br	F	F	MeO	F	O	447
25	F	-CN	F	Cl	F	H	NH	377
26	F	-CN	F	F	F	F	NH	379
27	F	-CN	H	F	F	F	O	362
28	Cl	-CN	H	F	F	F	O	378
29	F	F	F	Cl	MeO	H	NH	382
30	F	F	H	F	-CN	F	NH	361
31	Cl	F	H	F	-CN	F	NH	*
32	Cl	-CN	H	F	MeO	F	NH	389
33	F	-CN	H	Cl	F	H	O	360
34	F	-CN	H	F	F	F	NH	361
35	F	F	F	F	-CN	F	NH	*
36	F	MeO	F	F	-CN	F	NH	*
37	Cl	-CN	H	Cl	F	H	O	376
38	F	-CN	F	F	MeO	F	O	392
39	F	F	H	F	EtO	F	NH	380
40	F	Cl	H	F	-CN	F	NH	*
41	F	-CN	F	Cl	MeO	H	O	390
42	F	F	H	Cl	MeO	H	NH	364
43	F	H	F	Cl	MeO	H	NH	364
44	Cl	-CN	H	Cl	F	H	NH	375
45	F	-CN	F	F	F	H	O	362
46	F	H	F	Cl	F	H	NH	352
47	Cl	F	H	Cl	F	H	NH	368

Cmpd No.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	X	M.S.
48	F	F	H	Cl	H	F	NH	352
49	F	F	H	F	H	F	NH	*
50	Cl	Cl	H	F	H	F	NH	*
51	F	MeO	H	F	H	F	NH	*
52	F	F	H	F	H	H	NH	318
53	F	F	F	F	H	H	NH	336
54	F	MeO	F	F	H	H	NH	348
55	F	MeO	F	Cl	H	F	NH	382
56	F	F	F	Cl	H	F	NH	369
57	F	-CN	F	Cl	H	F	NH	377
58	Cl	F	H	Cl	H	F	NH	368
59	F	-CN	H	F	H	F	NH	343
60	Cl	MeO	H	F	H	F	NH	*
61	Cl	F	H	F	F	H	NH	*
62	F	F	H	F	MeO	F	CHOH	381
63	F	MeO	H	F	F	H	NH	*
64	F	F	H	F	F	H	NH	336
65	F	-CN	F	Br	F	H	O	423
66	Cl	MeO	H	F	F	H	NH	*
67	Cl	Cl	H	F	F	H	NH	*
68	F	-CN	H	F	F	H	NH	*
69	F	H	F	F	H	F	NH	*
70	F	F	F	Br	H	H	NH	398
71	F	H	F	F	F	H	NH	*
72	F	MeO	F	F	H	F	NH	*
73	Br	F	H	Cl	F	H	NH	413
74	F	F	F	Br	F	H	NH	415
75	F	-CN	F	Cl	H	H	O	*
76	F	-CN	F	Br	H	H	O	*
77	Cl	Cl	H	Cl	MeO	H	NH	397
78	Cl	Cl	H	Cl	H	F	NH	386
79	F	-CN	H	Br	F	H	O	406

Cmpd No.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	X	M.S.
80	Cl	-CN	H	Br	F	H	O	422
81	F	Cl	F	Cl	F	H	NH	386
82	Cl	F	F	Cl	F	H	NH	386
83	F	-CN	F	F	F	H	NH	*
84	Cl	F	F	Br	F	H	NH	431
85	Cl	MeO	Cl	Cl	F	H	NH	413
86	Cl	F	F	F	H	F	NH	370
87	Cl	F	F	Cl	H	F	NH	386
88	Cl	Cl	H	Cl	F	H	NH	383
89	F	F	F	F	H	F	NH	*
90	F	-CN	F	F	H	F	NH	*
91	F	-CN	F	F	H	H	O	*
92	F	-CN	H	Cl	MeO	H	O	372
93	Cl	-CN	H	Cl	MeO	H	O	388
94	F	F	H	Br	F	H	NH	398
95	Br	F	H	Br	F	H	NH	458
96	Cl	F	H	Br	F	H	NH	414
97	F	F	H	Cl	H	H	NH	334
98	Cl	F	Cl	Br	F	H	NH	448
99	Cl	-CN	H	Br	MeO	H	O	433
100	F	-CN	H	Br	MeO	H	O	418
101	Cl	MeO	H	Cl	F	H	NH	380
102	Cl	MeO	Cl	Br	F	H	NH	459
103	Cl	MeO	H	Br	F	H	NH	425
104	Cl	EtO	H	Cl	F	H	NH	394
105	Cl	Cl	H	Cl	H	Cl	NH	*
106	F	-CN	F	Cl	F	F	NH	395
107	F	F	H	Cl	-CN	H	NH	359
108	Cl	F	F	Cl	-CN	H	NH	393
109	Cl	F	H	Cl	H	Cl	NH	*
110	F	H	F	Cl	-CN	H	NH	359
111	F	Cl	F	Cl	-CN	H	NH	393

Cmpd No.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	X	M.S.
112	Cl	F	H	Cl	-CN	H	NH	375
113	F	F	H	Cl	H	Cl	NH	*
114	Br	F	H	Cl	H	Cl	NH	*
115	Cl	F	Cl	Cl	H	Cl	NH	*
116	F	-CN	H	Cl	H	F	O	360
117	Cl	F	F	F	F	H	NH	369
118	Br	F	H	F	F	H	NH	398
119	F	-CN	H	F	Cl	H	O	360
120	Br	F	Cl	F	F	H	NH	432
121	F	Cl	F	F	H	F	NH	370
122 (Ex. 5)	F	F	H	Cl	F	H	CHOH	**
123	Cl	F	H	Cl	F	H	CHOH	383
124	F	H	F	Cl	Cl	H	NH	*
125	Cl	F	H	Cl	Cl	H	NH	*
126	F	Cl	F	F	F	H	NH	370
127	Cl	-CN	H	F	H	F	O	360
128	F	-CN	H	F	F	H	O	376
129	F	Cl	F	Br	F	H	NH	432
130	F	-CN	H	F	H	F	O	344
131	Cl	-CN	H	Cl	Cl	H	O	394
132	Cl	F	Cl	Cl	Cl	H	NH	*
133	F	Br	F	F	F	H	NH	416
134	F	Br	F	Cl	F	H	NH	432
135	F	Br	H	Cl	F	H	NH	414
136	Cl	Cl	F	Cl	F	H	NH	402
137	Cl	F	Cl	F	F	H	NH	386
138	Cl	F	Cl	Cl	F	H	NH	404
139	Br	-CN	H	F	F	H	O	406
140	Cl	-CN	H	F	F	H	O	360
141	Cl	Cl	F	F	F	H	NH	386
142	Cl	F	Cl	F	H	F	NH	386
143	Br	F	F	F	F	H	NH	416

Cmpd No.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	X	M.S.
144	Br	F	F	Cl	F	H	NH	432
145	F	Br	F	F	H	F	NH	416
146	Br	F	F	F	H	F	NH	416
147	Br	F	F	Cl	H	F	NH	
148	F	Cl	F	Cl	F	H	CHOH	401 ‡
150	F	Cl	F	F	-CN	H	NH	377
151	Cl	F	F	Cl	F	H	CHOH	
152	Br	F	H	F	F	H	CHOH	
153	Br	F	H	Cl	F	H	CHOH	427 †
154	F	Br	H	F	F	H	NH	396
155	Cl	Br	Cl	F	F	H	NH	448
156	Cl	F	F	Cl	Cl	H	NH	*
157	F	Cl	F	Cl	Cl	H	NH	*
158	F	Cl	H	Cl	F	H	O	369
159	F	-CN	H	F	F	H	O	344
160	F	Cl	H	F	F	H	NH	352
161	Cl	Cl	F	F	F	H	NH	386
162	F	Cl	H	F	H	F	NH	352
163	F	Br	F	Br	F	H	NH	474
164	Cl	Br	Cl	Cl	F	H	NH	464
165	Cl	Cl	Cl	F	F	H	NH	404
167	Cl	Br	H	F	F	H	NH	414
168	Cl	Br	Cl	Br	F	H	NH	508
169	F	Br	H	Br	F	H	NH	458
170	Cl	Cl	Cl	Cl	F	H	NH	420
172	Cl	Br	H	Cl	F	H	NH	430
173	Cl	Br	H	Br	F	H	NH	474
174	Cl	Cl	Cl	Br	F	H	NH	464
175	I	F	H	F	F	H	NH	444
177	F	Cl	H	Cl	F	H	CHOH	384
178	F	F	F	Cl	F	H	CHOH	385
179	F	-CN	H	Cl	F	H	CHOH	374

Cmpd No.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	X	M.S.
180	F	Cl	I	F	F	H	NH	478
181	I	F	H	Cl	F	H	NH	460
182	F	Cl	I	Cl	F	H	NH	494
183	Br	Br	H	Cl	F	H	NH	474
184	Br	Br	H	F	F	H	NH	458
185	F	Cl	F	F	MeO	H	NH	382
186	F	Cl	Br	Cl	F	H	NH	448
187	F	F	Cl	F	MeO	H	NH	396
188	F	F	Cl	F	EtO	H	NH	396
189	F	Cl	F	F	EtO	H	NH	396
190	F	Cl	Cl	F	EtO	H	NH	412
191	F	Cl	Cl	F	MeO	H	NH	398
192	Cl	F	Cl	F	EtO	H	NH	412
193	F	F	H	F	EtO	H	NH	***
194	Cl	F	Cl	F	MeO	H	NH	398
195	Br	F	F	Br	F	H	NH	476
196	F	F	Cl	F	EtO	F	NH	414
197	Cl	Cl	I	Cl	F	H	NH	512
198	Cl	Cl	F	F	EtO	F	NH	430
199	F	Cl	F	F	EtO	F	NH	414
200	Cl	F	Cl	F	EtO	F	NH	430
201	F	Cl	Cl	Cl	MeO	H	NH	416
202	F	Cl	Cl	Cl	EtO	H	NH	430
203	F	F	Cl	Cl	MeO	H	NH	398
204	F	Cl	F	Cl	MeO	H	NH	398
205	Cl	F	Cl	Cl	MeO	H	NH	416
206	F	F	Cl	Cl	EtO	H	NH	412
207	F	Cl	F	Cl	EtO	H	NH	412
208	Cl	F	Cl	Cl	EtO	H	NH	430
209	F	F	H	Cl	EtO	H	NH	378
210	Cl	Cl	I	F	F	H	NH	494
211	Br	Br	F	F	F	H	NH	476

Cmpd No.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	X	M.S.
212	Br	Br	F	Cl	F	H	NH	492
213	F	F	I	Cl	F	H	NH	478
214	F	F	I	F	F	H	NH	462
215	F	F	I	Br	F	H	NH	524
216	F	I	F	F	F	H	NH	462
217	F	I	F	Cl	F	H	NH	478
218	F	I	F	Br	F	H	NH	524
219	I	F	F	Cl	MeO	H	NH	490
220	F	I	F	Cl	MeO	H	NH	490
221	F	F	Br	Cl	MeO	H	NH	444
222	Cl	Cl	F	I	F	H	NH	494
223	Br	Br	F	I	F	H	NH	584
224	F	Cl	F	Cl	MeO	H	CHOH	413
225	F	Cl	F	I	F	H	NH	478
226	Br	F	F	I	F	H	NH	524
227	Cl	F	Cl	F	Cl	H	NH	*
228	Cl	F	F	F	Cl	H	NH	*
229	Br	F	F	F	Cl	H	NH	*
230	F	Cl	F	F	Cl	H	NH	*
231	F	Cl	Cl	F	Cl	H	NH	*
232	Cl	F	H	F	Br	H	NH	*
233	Cl	F	Cl	F	Br	H	NH	*
234	Cl	F	F	F	Br	H	NH	*
235	Br	F	F	F	Br	H	NH	*
236	F	Cl	F	F	Br	H	NH	*
237	F	Cl	Cl	F	Br	H	NH	*
238	Cl	F	F	F	-CN	H	NH	*
239	Cl	H	F	Cl	F	H	NH	*
240 (Ex. 7)	Cl	H	F	Br	F	H	NH	414
241	Br	H	F	Cl	F	H	NH	414
242	Br	H	H	Br	F	H	NH	440
243	I	H	H	Br	F	H	NH	488

Cmpd No.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	X	M.S.
244	Br	H	F	Br	F	H	NH	*
245	Br	H	F	F	F	H	NH	*
246	I	H	H	F	F	H	NH	426
247	Br	H	F	F	H	F	NH	*
248	Cl	F	H	F	-CN	H	NH	***
249	Cl	F	Cl	F	-CN	H	NH	*
250	-CN	F	F	F	-CN	H	NH	*
251	Cl	H	Cl	F	F	H	NH	367
252	Me	H	F	Cl	F	H	NH	348
253	Me	H	Cl	Cl	F	H	NH	364
254	Me	H	Br	Cl	F	H	NH	410
255	Cl	H	Cl	Cl	F	H	NH	*
256	Cl	H	Cl	Br	F	H	NH	*
257	Me	H	Cl	F	MeO	H	NH	360
258	Me	H	Br	F	MeO	H	NH	406
259	Me	H	F	F	MeO	H	NH	344
260	Cl	H	F	F	MeO	H	NH	364
261	Br	H	F	F	MeO	H	NH	410
262	Me	H	Cl	Cl	MeO	H	NH	376
263	Me	H	Br	Cl	MeO	H	NH	422
264	Cl	H	F	Cl	MeO	H	NH	380
265	Me	H	Br	F	F	H	NH	394
266	Me	H	Br	Br	F	H	NH	454
267	Me	H	F	Br	F	H	NH	394
268	Me	H	F	F	F	H	NH	332
269	Me	H	Cl	F	F	H	NH	348
270	Me	H	Me	F	F	H	NH	328
271	Me	H	Me	Cl	F	H	NH	344
272	Cl	H	H	Br	F	H	NH	396
273	Br	H	F	Cl	MeO	H	NH	426
274	Br	H	H	Cl	F	H	NH	396
275	Cl	H	F	F	F	H	NH	352

Cmpd No.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	X	M.S.
276	Me	H	Cl	Br	F	H	NH	410

* Melting Point (MP) data are listed in Index Table B.

** AP^+ data or ^1H NMR data are listed in the Synthesis Examples.

*** ^1H NMR data are listed in Index Table C.

† Parent ion (M), not M+1, peak was observed.

‡ 402 (M+2) peak was also observed.

INDEX TABLE B

Cmpd No.	Melting Point [a]	Cmpd No.	Melting Point	Cmpd No.	Melting Point
31	80–82	72	172–174	156	181–183
35	160–162	75	132–135	157	155–157
36	228–230	76	132–134	227	183–184
40	93–95	83	181–183	228	180–182
49	110–112	89	178–180	229	154–155
50	105–107	90	168–170	230	190–191
51	130–132	91	101–105	231	154–155
60	109–111	114	137–139	238	177–179
61	57–59	115	151–153	239	166–168
63	133–135	124	169–171	244	154–156
66	91–93	125	111–113	245	149–151
67	82–84	132	229–231	247	127–129
68	182–184	232	88–89	249	200–202
69	156–158	233	186–187	250	200–202
71	171–173	234	182–183	255	183–185
105	118–120	235	167–169	256	199–201
109	117–119	236	199–201		
113	135–136	237	160–162		

[a] Melting point data are °C.

INDEX TABLE C

Cmpd No.	^1H NMR Data ($CDCl_3$ solution unless indicated otherwise)[a]
15	δ 6.74 (m, 2H), 6.30 (m, 2H), 3.83 (s, 3H), 3.75 (s, 3H), 2.03 (s, 3H).
193	δ 7.01 (m, 1 H) 6.79 (ddd, 1H) 6.63 (m, 3 H) 6.34 (td, 1H) 5.34 (br s, 1H) 3.99 (m, 2H) 3.68 (s, 3H) 2.23 (s, 3H) 1.39 (m, 3H).
248	δ 7.30 (m, 2H), 7.25–7.30 (m, 1H), 7.08 (m, 1H), 6.76 (m, 1H), 6.28 (m, 1H), 5.67 (br s, 1H), 3.69 (s, 3H), 2.27 (s, 3H).

[a] ^{1}H NMR data are in ppm downfield from tetramethylsilane. Couplings are designated by (s)-singlet, (br s)-broad singlet, (ddd)-doublet of doublets of doublets, (td)-triplet of doublets and (m)-multiplet.

BIOLOGICAL EXAMPLES OF THE INVENTION

General protocol for preparing test suspensions for Tests A–I: the test compounds were first dissolved in acetone in an amount equal to 3% of the final volume and then suspended at the desired concentration (in ppm) in acetone and purified water (50/50 mix by volume) containing 250 ppm of the surfactant Trem® 014 (polyhydric alcohol esters). The resulting test suspensions were then used in Tests A–I. Each test was conducted in triplicate, and the results were averaged. Spraying a 200 ppm test suspension to the point of run-off on the test plants was the equivalent of a rate of about 800 g/ha. Unless otherwise indicated, the rating values indicate a 200 ppm test suspension was used. (An asterisk "*" next to the rating value indicates a 40 ppm test suspension was used.)

TEST A

The test suspension was sprayed to the point of run-off on tomato seedlings. The following day the seedlings were inoculated with a spore suspension of *Botrytis cinerea* (the causal agent of tomato Botrytis) and incubated in saturated atmosphere at 20 °C for 48 h, and then moved to a growth chamber at 24 °C for 3 additional days, after which time visual disease ratings were made.

TEST B

The test suspension was sprayed to the point of run-off on tomato seedlings. The following day the seedlings were inoculated with a spore suspension of *Alternaria solani* (the causal agent of tomato early blight) and incubated in a saturated atmosphere at 27 °C for 48 h, and then moved to a growth chamber at 20 °C for 5 days, after which time visual disease ratings were made.

TEST C

The test suspension was sprayed to the point of run-off on tomato seedlings. The following day the seedlings were inoculated with a spore suspension of *Phytophthora infestans* (the causal agent of tomato late blight) and incubated in a saturated atmosphere at 20 °C for 24 h, and then moved to a growth chamber at 20 °C for 5 days, after which time visual disease ratings were made.

TEST D

The test suspension was sprayed to the point of run-off on creeping bent grass (*Agrostis* sp.) seedlings. The following day the seedlings were inoculated with a bran and mycelial slurry of *Rhizoctonia solani* (the causal agent of turf brown patch) and incubated in a saturated atmosphere at 27 °C for 48 h, and then moved to a growth chamber at 27 °C for 3 days, after which time disease ratings were made.

TEST E

The test suspension was sprayed to the point of run-off on wheat seedlings. The following day the seedlings were inoculated with a spore suspension of *Septoria nodorum* (the causal agent of *Septoria* glume blotch) and incubated in a saturated atmosphere at 24 °C for 48 h, and then moved to a growth chamber at 20 °C for 9 days, after which time visual disease ratings were made.

TEST F

The test suspension was sprayed to the point of run-off on wheat seedlings. The following day the seedlings were inoculated with a spore suspension of *Septoria tritici* (the causal agent of wheat leaf blotch) and incubated in saturated atmosphere at 24 °C for 48 h. and then the seedlings were moved to a growth chamber at 20 °C for 19 additional days, after which time visual disease ratings were made.

TEST G

Wheat seedlings were inoculated with a spore suspension of *Puccinia recondita* f. sp. *tritici* (the causal agent of wheat leaf rust) and incubated in a saturated atmosphere at 20 °C for 24 h, and then moved to a growth chamber at 20 °C for 2 days. At the end of this time the test suspension was sprayed to the point of run-off, and then the seedlings were moved to a growth chamber at 20 °C for 4 days after which time visual disease ratings were made.

TEST H

The test suspension was sprayed to the point of run-off on wheat seedlings. The following day the seedlings were inoculated with a spore suspension of *Puccinia recondita* f. sp. *tritici* (the causal agent of wheat leaf rust) and incubated in a saturated atmosphere at 20 °C for 24 h, and then moved to a growth chamber at 20 °C for 6 days, after which time visual disease ratings were made.

TEST I

The test suspension was sprayed to the point of run-off on wheat seedlings. The following day the seedlings were inoculated with a spore dust of *Blumeria graminis* f. sp. *tritici* (also known as *Erysiphe graminis* f. sp. *tritici*, the causal agent of wheat powdery mildew) and incubated in a growth chamber at 20 °C for 8 days, after which time visual disease ratings were made.

Results for Tests A–I are given in Table A. In the Table, a rating of 100 indicates 100% disease control and a rating of 0 indicates no disease control (relative to the controls). A hyphen (-) indicates no test results.

TABLE A

Cmpd No.	Test A	Test B	Test C	Test D	Test E	Test F	Test G	Test H	Test I
1	99	93	0	99	0	100	-	99	100

Cmpd No.	Test A	Test B	Test C	Test D	Test E	Test F	Test G	Test H	Test I
2	99	100	0	98	64	100	-	100	99
3	100	100	-	-	93	97	96	100	100
4	99	100	-	-	99	95	99	100	100
5	98	100	-	-	97	97*	-	100	99
6	98	100	-	-	99	93	92	100	100
7	98	100	-	-	0	94	9	97	100
8	99*	98*	-	-	0*	47*	15*	79*	60*
9	99	9	-	-	0	97	0	99	99
10	99	0	-	-	0	94	92	99	99
11	100	99	-	-	90	94	0	100	99
12	100	0	-	-	0	93	0	94	82
13	100	100	-	-	100	100	7	100	100
14	99	100	-	-	99	100	37	100	99
15	98	100	-	-	89	98	82	100	100
16	99	98	-	-	84	98	98	99	99
17	100	73	-	-	60	99	91	99	100
18	100	98	-	-	98	99	95	99	97
19	99	82	-	-	0	98	0	89	91
20	100	100	-	-	40	99	0	68	13
21	100	100	-	-	89	99	99	96	94
22	100	100	-	-	78	100	98	100	99
23	100	100	-	-	95	98	85	99	100
24	99	95	-	-	84	100	0	98	100
25	100	99	-	-	95	99	0	100	100
26	100	100	-	-	99	100	41	99	100
27	99	99	-	-	99	100	9	99	100
28	100	17	-	-	69	100	26	99	99
29	100	99	-	-	97	99	99	99	100
30	100	99	-	-	90	100	82	99	100
31	100	98	-	-	99	99	53	100	100
32	99	97	-	-	82	100	11	98	97
33	100	100	-	-	98	100	99	100	99
34	100	99	9	-	94	100	0	99	99
35	100	100	-	-	60	99	0	100	94
36	99	0	-	-	0	99	0	41	0
37	100	86	-	-	100	100	69	99	100
38	99	94	-	-	87	99	0	96	97

Cmpd No.	Test A	Test B	Test C	Test D	Test E	Test F	Test G	Test H	Test I
39	99	99	-	-	98	100	0	99	100
40	99	99	-	-	100	100	63	100	100
41	100	99	-	-	100	100	92	100	99
42	98	99	-	-	0	99	8	100	100
43	98	100	-	-	0	100	95	100	98
44	99	0	-	-	0	99	8	98	94
45	100	99	0	-	99	98	0	100	99
46	100	100	-	-	87	100	0	99	100
47	100	99	0	-	82	96	93	99	100
48	100	100	-	-	73	98	0	83	100
49	100	100	-	-	80	98	0	83	100
50	100	99	-	-	73	95	0	93	100
51	100	99	-	-	0	98	0	68	100
52	94	44	-	-	0	100	0	60	98
53	97	99	-	-	87	100	0	95	99
54	97	100	-	-	67	99	27	94	99
55	99	99	-	-	80	100	94	100	99
56	98	100	-	-	0	100	0	97	99
57	97	100	-	-	73	100	0	99	99
58	99	100	-	-	0	100	32	99	100
59	99	94	0	-	73	100	9	98	98
60	99	97	-	-	20	100	18	97	99
61	100	93	-	-	64	100	0	99	100
62	100	100	-	-	99	100	0	99	99
63	99	99	-	-	0	99	0	80	99
64	99	99	-	-	0	100	0	97	100
65	100	99	-	-	99	100	0	100	100
66	99	37	-	-	0	100	0	91	100
67	100	64	-	-	0	100	0	97	100
68	99	51	-	-	0	100	0	80	100
69	100	99	-	-	60	100	0	99	100
70	99	26	-	-	73	100	0	99	100
71	99	99	-	-	96	100	0	99	100
72	100	99	-	-	0	100	0	97	98
73	100	99	-	-	78	100	90	100	100
74	100	100	-	-	98	100	0	100	100
75	100	99	-	-	99	100	0	99	98

Cmpd No.	Test A	Test B	Test C	Test D	Test E	Test F	Test G	Test H	Test I
76	100	97	-	-	99	99	0	99	99
77	99	98	-	-	0	99*	0	99	100
78	99	65	-	-	0	99*	9	99	100
79	99	99	-	-	100	100*	28	100	100
80	98	0	-	-	60	100*	9	99	99
81	100	99	0	-	90	100	99	100	100
82	99	100	0	-	100	100	97	100	100
83	100	99	-	-	87	100	0	100	100
84	100	99	-	-	96	100	92	100	100
85	99	0	-	-	0	100	0	99	99*
86	100	99	-	-	90	100	0	100	100
87	100	93	-	-	87	100	0	100	100
88	100	95	-	-	51	100*	41	100	100
89	100	99	-	-	82	100	9	99	100
90	99	87	-	-	87	100	0	98	99
91	99	99	-	-	94	100	0	99	99
92	100	99	-	-	99	100	0	99	96
93	100	0	-	-	60	100	0	99	91
95	100	97	-	-	51	100	91	100	100
96	100	95	-	-	0	100	94	100	100
97	99	99	-	-	0	100	0	96	100
98	99	0	-	-	0	99	9	99	96
99	99	0	-	-	0	100	0	97	89
100	92	88	-	-	100	100	0	99	95
101	100	93	-	-	0	100	99	100	100
102	98	0	-	-	0	98	0	94	95*
103	99	83	-	-	0	100	63	99	99
104	100	0	-	-	0	100	0	97	99
105	99	0	-	-	0	100	0	96	99
107	100	80	-	-	73	100	8	100	97
109	100	0	-	-	0	100	0	97	100
111	100	97	-	-	95	100	94	100	99
112	100	37	-	-	40	100	8	100	99
113	100	0	-	-	0	100	0	98	100
114	99	0	-	-	0	100	0	91	100
115	99	0	-	-	0	99	0	99	93
116	100	33	-	-	99	100	0	100	100

Cmpd No.	Test A	Test B	Test C	Test D	Test E	Test F	Test G	Test H	Test I
117	100	100	-	-	97	100	91	100	100
118	100	93	-	-	69	100	75	97	100
119	99	94	-	-	94	100	0	91	99
120	100	80	-	-	94	100	19	100	100
122	100	99	-	-	92	100	96	100	99
123	100	86	-	-	60	100	6	100	95
124	97	17	-	-	0	99	3	99	99
125	99	0	-	-	0	100	82	98	100
126	100	86	-	-	87	100	0	99	100
127	99	0	-	-	0	100	0	97	97
128	100	99	-	-	97	100	0	100	99
129	100	97	-	-	95	100	79	100	100
130	100	90	-	-	0	100	0	100	100
131	100	0	-	-	0	100	0	96	96
132	93 (Note 1)	0	-	-	0	99	0	96	43
133	99	97	-	-	88	100	0	99	100
134	100	99	-	-	64	100	74	100	100
135	100	58	-	-	0	100	9	99	100
136	100	100	0	-	100	100	100	100	100
137	100	95	-	-	87	100	87	99	100
138	100	66	0	-	0	100	17	100	99
139	82	0	-	-	0	100	9	89	0
140	67	0	-	-	0	100	9	97	97
141	99	99	-	-	99	100	97	100	100
142	100	96	0	-	92	100	0	100	100
143	100	100	0	-	100	100	100	100	100
144	100	99	-	-	100	100	100	100	100
145	99	0	0	-	0	100	0	28	90
146	-	100	0	-	100	100	74	98	100
148	100	0	-	-	60	100	0	100	64
150	100	-	-	-	-	100	-	100	100
153	-	0	-	-	0	100	0	96	0
154	100	9	-	-	0	100	68	98	99
155	100	0	-	-	0	100	94	97	99
156	100	99	-	-	73	100	31	99	99
157	100	97	0	-	87	100	27	100	99

Cmpd No.	Test A	Test B	Test C	Test D	Test E	Test F	Test G	Test H	Test I
158	100*	80*	-	-	0*	99*	37*	98*	96*
159	100*	97*	-	-	86*	100*	0*	98*	96*
160	100	99	-	-	0	100	0	99	100
161	100	99	0	-	100	99	100	100	100
162	100	88	0	-	0	100	9	100	100
163	100*	77*	-	-	60*	100*	91*	100*	100*
164	99	0	-	-	0	100	99	100	99
165	100	0	0	-	0	100	67	99	99
167	100	0	-	-	0	100	6	92	98
168	0	0	-	-	0	100	97	91	48
169	100	0	-	-	60	100	23	96	99
170	65	0	-	-	0	100	79	98	79
172	100	73	-	-	60	100	0	100	100
173	100	0	-	-	40	100	0	99	99
174	95	0	-	-	0	100	0	99	99*
175	100	97	-	-	73	100	41	100	100
177	99	0	-	-	0	-	0	0	48
178	100	33	-	-	0	-	98	100	74
179	96	16	-	-	0	-	9	99	0
180	100	100	9	-	99	100	98	100	100
181	100	99	-	-	99	100	99	99	100
182	100	100	-	-	100	100	100	100	100
183	100	0	-	-	0	100	54	96	98
184	100	58	-	-	60	100	0	98	100
185	100	99	0	-	60	100	0	99	100
186	100	100	0	-	100	100	100	100	100
187	100	100	0	-	89	-	32	100	100
188	100	99	0	-	92	-	0	98	98
189	100	88	0	-	90	-	0	98	98
190	100	82	0	-	0	-	9	96	95
191	100	99	0	-	92	-	46	99	99
192	33	66	0	-	0	100	0	65	35
193	-	58	-	-	0	100	0	27	92
194	-	93	-	-	87	100	0	95	63
195	99	100	0	-	99	100	89	100	100
196	100	100	0	-	95	100	0	94	100
197	100	77	-	-	0	100	9	97	94

Cmpd No.	Test A	Test B	Test C	Test D	Test E	Test F	Test G	Test H	Test I
198	100	100	-	-	60	100	9	80	96
199	100	100	68	-	69	100	0	83	99
200	98	97	31	-	0	100	0	86	79
201	100	100	-	-	99	100	98	100	97
202	99	77	-	-	0	100	35	92	95
203	95	100	-	-	73	100	79	100	98
204	99	99	-	-	99	100	99	100	100
205	59	31	-	-	0	100	0	99	21
206	99	100	-	-	99	100	0	99	100
207	94	99	-	-	86	100	0	94	99
208	18	0	-	-	0	99	0	85	27
209	98	95	-	-	0	100	0	92	100
210	3	0	-	-	0	100	0	97	0
211	98	99	-	-	99	100	82	100	100
212	98	100	-	-	100	100	97	100	100
213	100	100	-	-	100	100	100	100	100
214	100	100	-	-	99	100	99	99	100
215	100	100	-	-	99	100	100	100	100
216	100	0	-	-	60	100	18	95	99
217	100	58	-	-	86	100	41	99	99
218	100	68	-	-	86	100	0	99	99
219	100	100	-	-	100	100	99	100	99
220	100	69	-	-	73	100	0	97	96
221	100	100	-	-	97	100	73	99	100
222	98	77	-	-	0	100	0	90	96
223	98	88	-	-	0	100	0	97	99
224	-	100	-	-	89	100	54	100	94
225	99	68	-	-	0	100	0	99	100
226	97	97	-	-	60	100	0	99	100
227	0	0	-	-	0	100	0	95	96
228	68	40	-	-	0	100	0	96	81
229	99	99	-	-	64	100	9	97	98
230	40	0	-	-	0	100	0	94	95
231	33	58	-	-	0	100	9	94	99
232	79	-	-	-	-	100	-	90	99
233	36	-	-	-	-	100	-	91	89
234	97	-	-	-	-	100	-	91	79

Cmpd No.	Test A	Test B	Test C	Test D	Test E	Test F	Test G	Test H	Test I
235	99	-	-	-	-	100	-	96	90
236	47	-	-	-	-	100	-	28	0
237	99	-	-	-	-	100	-	92	95
238	100	-	-	-	-	100	-	100	100
239	100	100	0	-	99	100	100	100	99
240	100	-	-	-	-	100	-	100	100
241	100	-	-	-	-	100	-	100	100
242	99*	-	-	-	-	100*	-	96*	99*
243	100	-	-	-	-	100	-	99	100
244	100	-	-	-	-	100	-	100	100
245	100	-	-	-	-	100	-	100	100
246	100	-	-	-	-	100	-	98	99
247	100	-	-	-	-	100	-	100	100
248	99	-	-	-	-	100	-	99	99
249	100	-	-	-	-	100	-	98	92
250	0	-	-	-	-	100	-	100	89
251	100	-	-	-	-	100	-	100	100
252	100	-	-	-	-	100	-	100	100
253	100	-	-	-	-	100	-	100	100
254	100	-	-	-	-	100	-	100	100
255	100*	-	-	-	-	100*	-	99*	81*
256	99*	-	-	-	-	100*	-	95*	64*
257	100*	-	-	-	31*	100*	-	63*	27*
258	100*	-	-	-	0*	100*	-	9*	0*
259	100*	-	-	-	0*	100*	-	82*	90*
260	100*	-	-	-	0*	100*	-	85*	90*
261	-	-	-	-	0*	100*	-	97*	95*
262	97*	-	-	-	0*	100*	-	85*	79*
263	99*	-	-	-	0*	100*	-	79*	13*
264	100*	-	-	-	0*	100*	-	97*	81*
265	100	-	-	-	-	100	-	99	100
266	99	-	-	-	-	100	-	99	99
267	100	-	-	-	-	100	-	100	100
268	100	-	-	-	-	100	-	99	100
269	100	-	-	-	-	100	-	99	100
270	98*	-	-	-	-	100*	-	41*	91*
271	99*	-	-	-	-	100*	-	97*	98*

Cmpd No.	Test A	Test B	Test C	Test D	Test E	Test F	Test G	Test H	Test I
272	100	-	-	-	-	100	-	99	100
275	100	99	0	-	60	100	9	95	100
276	100*	-	-	-	-	100*	-	99*	92*

"Cmpd No. " means compound number.

Note 1: Rating was "65" in earlier test.

TESTS K, L and M

The general protocol for preparing test compositions for Tests K, L and M was as follows. Compound 81, bixafen, 5-chloro-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-7-(4-methylpiperidin-1-yl)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine (BAS600), cyproconazole, isopyrazam, penthiopyrad, probenazole, quinoxyfen and spiroxamine were obtained as unformulated, technical-grade materials. Azoxystrobin, boscalid, chlorothalonil, copper hydroxide, cymoxanil, difenoconazole, dimethomorph, epoxiconazole, fenpropimorph, fluazinam, fludioxonil, folpet, iprodione, iprovalicarb, mancozeb, mefenoxam (also known as metalaxyl-M), myclobutanil, picoxystrobin, proquinazid, prothioconazole, pyraclostrobin, tetraconazole and tricyclozole were obtained as formulated products marketed under the trademarks AMISTAR, ENDURA, BRAVO, KOCIDE, CURZATE, SCORE, ACROBAT, OPUS, CORBEL, OMEGA, MAXIM, PHALTAN, ROVRAL, MELODY, MANZATE, RIDOMIL GOLD, NOVA, ACANTO, TALIUS, PROLINE, HEADLINE, DOMARK and BEAM, respectively. Unformulated materials were first dissolved in acetone and then suspended at the desired concentration (in ppm) in acetone and purified water (50/50 mix by volume) containing 250 ppm of the surfactant Trem® 014 (polyhydric alcohol esters). Formulated materials were dispersed in sufficient water to give the desired concentration, and neither organic solvent nor surfactant was added to the suspension. The resulting test mixtures were then used in Tests K, L and M. Spraying a 200 ppm test suspension to the point of run-off on the test plants was the equivalent of a rate of about 800 g/ha. The tests were replicated three times and the results reported as the mean average of the three replicates.

The presence of a synergistic effect between two active ingredients was established with the aid of the Colby equation (see Colby, S. R. "Calculating Synergistic and Antagonistic Responses of Herbicide Combinations", *Weeds*, (1967), 15, 20-22):

$$p = A + B - \left[\frac{A \times B}{100}\right]$$

Using the method of Colby, the presence of a synergistic interaction between two active ingredients is established by first calculating the predicted activity, p, of the mixture based on activities of the two components applied alone. If p is lower than the experimentally established effect, synergism has occurred. In the equation above, A is the

fungicidal activity in percentage control of one component applied alone at rate x. The B term is the fungicidal activity in percentage control of the second component applied at rate y. The equation estimates p, the expected fungicidal activity of the mixture of A at rate x with B at rate y if their effects are strictly additive and no interaction has occurred.

TEST K (i.e. Tests K1, K2, K3, K4, K5)

The test suspension was sprayed to the point of run-off on wheat seedlings. The following day the seedlings were inoculated with a spore dust of *Blumeria graminis* f. sp. *tritici*, (also known as *Erysiphe graminis* f. sp. *tritici*, the causal agent of wheat powdery mildew) and incubated in a growth chamber at 20 °C for 7 days, after which time visual disease ratings were made.

TEST L (i.e. Tests L1, L2, L3, L4, L5)

The test suspension was sprayed to the point of run-off on wheat seedlings. The following day the seedlings were inoculated with a spore suspension of *Puccinia recondita* f. sp. *tritici* (the causal agent of wheat leaf rust) and incubated in a saturated atmosphere at 20 °C for 24 h, and then moved to a growth chamber at 20 °C for 6 days, after which time visual disease ratings were made.

TEST M (i.e. Tests M1, M2, M3, M4, M5)

The test suspension was sprayed to the point of run-off on wheat seedlings. The following day the seedlings were inoculated with a spore suspension of *Septoria tritici* (the causal agent of wheat leaf blotch) and incubated in saturated atmosphere at 24 °C for 48 h. and then the seedlings moved to a growth chamber at 20 °C for 19 additional days, after which time visual disease ratings were made.

Results for Tests K–M are presented in the following Tables B through K. A rating of 100 indicates 100% disease control and a rating of 0 indicates no disease control (relative to the controls). A dash (–) indicates no test results. Columns labeled "Obsd" indicate the average of results observed from three replications. Columns labeled "Exp" indicate the expected effect for each treatment mixture calculated using the Colby Equation.

TABLE B

Observed and Expected Effects of Compound 81 Alone and Mixtures with Quinoxyfen, Probenazole, Mancozeb, Iprodione, Boscalid, Copper Hydroxide, Cymoxanil or Proquinazid for Control of Wheat Powder Mildew or Leaf Rust

Application Rate (ppm) of Compound 81	Component (b)	Application Rate (ppm) of Component (b)	Test K1		Test L1	
			Obsd	Exp	Obsd	Exp
0	None	0	0		0	
1	None	0	0		88	

Application Rate (ppm) of Compound 81	Component (b)	Application Rate (ppm) of Component (b)	Test K1		Test L1	
			Obsd	Exp	Obsd	Exp
2	None	0	87		68	
5	None	0	99		91	
10	None	0	100		98	
0	quinoxyfen	10			0	
0	quinoxyfen	40			0	
0	quinoxyfen	200			0	
2	quinoxyfen	10			18	68
2	quinoxyfen	40			23	68
2	quinoxyfen	200			38	68
5	quinoxyfen	10			60	91
5	quinoxyfen	40			41	91
5	quinoxyfen	200			47	91
0	probenazole	10	68		9	
0	probenazole	40	21		18	
0	probenazole	200	71		18	
2	probenazole	10	97	96	54	71
2	probenazole	40	99	90	85	74
2	probenazole	200	98	96	74	74
5	probenazole	10	100	100	92	92
5	probenazole	40	100	99	96	93
5	probenazole	200	100	100	94	93
0	mancozeb	10	0		54	
0	mancozeb	40	0		88	
0	mancozeb	200	0		98	
2	mancozeb	10	79	87	80	85
2	mancozeb	40	87	87	91	96
2	mancozeb	200	84	87	99	99
5	mancozeb	10	96	99	85	96
5	mancozeb	40	99	99	98	99
5	mancozeb	200	99	99	99	100
0	iprodione	10	0		0	
0	iprodione	40	0		0	
0	iprodione	200	21		0	
2	iprodione	10	96	87	27	68

Application Rate (ppm) of Compound 81	Component (b)	Application Rate (ppm) of Component (b)	Test K1		Test L1	
			Obsd	Exp	Obsd	Exp
2	iprodione	40	92	87	27	68
2	iprodione	200	94	90	41	68
5	iprodione	10	99	99	68	91
5	iprodione	40	99	99	80	91
5	iprodione	200	99	99	85	91
0	boscalid	10	0		0	
0	boscalid	40	0		54	
0	boscalid	200	0		92	
2	boscalid	10	0	87	76	68
2	boscalid	40	0	87	86	85
2	boscalid	200	64	87	99	97
5	boscalid	10	86	99	89	91
5	boscalid	40	94	99	98	96
5	boscalid	200	97	99	98	99
0	copper hydroxide	10	0		0	
0	copper hydroxide	40	0		0	
0	copper hydroxide	200	0		0	
2	copper hydroxide	10	71	87	9	68
2	copper hydroxide	40	0	87	0	68
2	copper hydroxide	200	0	87	0	68
5	copper hydroxide	10	97	99	41	91
5	copper hydroxide	40	94	99	18	91
5	copper hydroxide	200	93	99	41	91
0	cymoxanil	10	0		0	
0	cymoxanil	40	0		0	
0	cymoxanil	200	50		18	
2	cymoxanil	10	73	87	9	68
2	cymoxanil	40	89	87	9	68
2	cymoxanil	200	91	93	54	74
5	cymoxanil	10	96	99	18	91
5	cymoxanil	40	98	99	54	91
5	cymoxanil	200	97	100	74	93
0	proquinazid	10			0	
0	proquinazid	40			0	

Application Rate (ppm) of Compound 81	Component (b)	Application Rate (ppm) of Component (b)	Test K1		Test L1	
			Obsd	Exp	Obsd	Exp
0	proquinazid	200			0	
2	proquinazid	10			0	68
2	proquinazid	40			18	68
2	proquinazid	200			27	68
5	proquinazid	10			18	91
5	proquinazid	40			27	91
5	proquinazid	200			68	91

TABLE C

Observed and Expected Effects of Compound 81 Alone and Mixtures with Chlorothalonil, Tricyclazole, Fluazinam, Dimethomorph, Fludioxonil, Iprovalicarb, Metalaxyl-M or Folpet for Control of Wheat Powder Mildew or Leaf Rust

Application Rate (ppm) of Compound 81	Component (b)	Application Rate (ppm) of Component (b)	Test K2		Test L2	
			Obsd	Exp	Obsd	Exp
0	None	0	63		0	
1	None	0	91		9	
2	None	0	91		27	
5	None	0	91		74	
10	None	0	100		91	
0	chlorothalonil	10	58		0	
0	chlorothalonil	40	68		41	
0	chlorothalonil	200	79		91	
2	chlorothalonil	10	92	96	18	27
2	chlorothalonil	40	100	97	85	57
2	chlorothalonil	200	97	98	96	93
5	chlorothalonil	10	100	96	66	74
5	chlorothalonil	40	100	97	88	85
5	chlorothalonil	200	100	98	96	98
0	tricyclazole	10	0		0	
0	tricyclazole	40	29		0	
0	tricyclazole	200	79		0	
2	tricyclazole	10	99	91	27	27
2	tricyclazole	40	99	94	27	27

Application Rate (ppm) of Compound 81	Component (b)	Application Rate (ppm) of Component (b)	Test K2		Test L2	
			Obsd	Exp	Obsd	Exp
2	tricyclazole	200	98	98	27	27
5	tricyclazole	10	100	91	55	74
5	tricyclazole	40	100	94	68	74
5	tricyclazole	200	100	98	80	74
0	fluazinam	10	85		18	
0	fluazinam	40	96		41	
0	fluazinam	200	100		74	
2	fluazinam	10	84	99	41	41
2	fluazinam	40	99	100	68	57
2	fluazinam	200	99	100	91	81
5	fluazinam	10	100	99	80	79
5	fluazinam	40	100	100	80	85
5	fluazinam	200	100	100	91	93
0	dimethomorph	10	82		9	
0	dimethomorph	40	71		9	
0	dimethomorph	200	82		0	
2	dimethomorph	10	99	98	18	34
2	dimethomorph	40	100	98	18	34
2	dimethomorph	200	99	98	27	27
5	dimethomorph	10	100	98	60	76
5	dimethomorph	40	100	98	68	76
5	dimethomorph	200	100	98	68	74
0	fludioxonil	10	82		0	
0	fludioxonil	40	92		0	
0	fludioxonil	200	96		9	
2	fludioxonil	10	100	98	27	27
2	fludioxonil	40	99	99	27	27
2	fludioxonil	200	100	100	27	34
5	fludioxonil	10	100	98	41	74
5	fludioxonil	40	100	99	55	74
5	fludioxonil	200	100	100	74	76
0	iprovalicarb	10	71		0	
0	iprovalicarb	40	74		0	
0	iprovalicarb	200	56		9	

Application Rate (ppm) of Compound 81	Component (b)	Application Rate (ppm) of Component (b)	Test K2		Test L2	
			Obsd	Exp	Obsd	Exp
2	iprovalicarb	10	100	98	27	27
2	iprovalicarb	40	100	98	27	27
2	iprovalicarb	200	99	96	27	34
5	iprovalicarb	10	100	98	74	74
5	iprovalicarb	40	100	98	74	74
5	iprovalicarb	200	100	96	85	76
0	metalaxyl-M	10	56		0	
0	metalaxyl-M	40	64		0	
0	metalaxyl-M	200	21		0	
2	metalaxyl-M	10	96	96	27	27
2	metalaxyl-M	40	99	97	27	27
2	metalaxyl-M	200	99	93	27	27
5	metalaxyl-M	10	100	96	55	74
5	metalaxyl-M	40	100	97	55	74
5	metalaxyl-M	200	100	93	68	74
0	folpet	10	0		0	
0	folpet	40	0		27	
0	folpet	200	21		55	
2	folpet	10	93	91	0	27
2	folpet	40	96	91	27	47
2	folpet	200	66	93	80	67
5	folpet	10	100	91	74	74
5	folpet	40	100	91	88	81
5	folpet	200	100	93	93	88

TABLE D

Observed and Expected Effects of Compound 81 Alone and Mixtures with Isopyrazam, BAS600, Bixafen, Penthiopyrad, Spiroxamine, Myclobutanil or Fenpropimorph for Control of Wheat Powdery Mildew or Leaf Rust

Application Rate (ppm) of Compound 81	Component (b)	Application Rate (ppm) of Component (b)	Test K3		Test L3	
			Obsd	Exp	Obsd	Exp
0	None	0	0		0	
1	None	0	0		9	

Application Rate (ppm) of Compound 81	Component (b)	Application Rate (ppm) of Component (b)	Test K3		Test L3	
			Obsd	Exp	Obsd	Exp
2	None	0	0		9	
5	None	0	90		41	
10	None	0	99		88	
0	isopyrazam	0.08	0			
0	isopyrazam	0.4	50			
0	isopyrazam	2	99			
0	isopyrazam	10	99			
2	isopyrazam	0.08	0	0		
2	isopyrazam	0.4	64	50		
2	isopyrazam	2	94	99		
2	isopyrazam	10	100	99		
5	isopyrazam	0.08	99	90		
5	isopyrazam	0.4	100	95		
5	isopyrazam	2	100	100		
5	isopyrazam	10	100	100		
0	BAS600	0.08	0		74	
0	BAS600	0.4	0		88	
0	BAS600	2	96		99	
0	BAS600	10	100		100	
2	BAS600	0.08	0	0	74	76
2	BAS600	0.4	0	0	94	89
2	BAS600	2	93	96	100	99
2	BAS600	10	99	100	100	100
5	BAS600	0.08	100	90	92	84
5	BAS600	0.4	99	90	99	93
5	BAS600	2	100	100	100	99
5	BAS600	10	100	100	100	100
0	bixafen	0.08	0		9	
0	bixafen	0.4	0		88	
0	bixafen	2	64		99	
0	bixafen	10	99		100	
2	bixafen	0.08	0	0	18	17
2	bixafen	0.4	0	0	80	89
2	bixafen	2	90	64	99	99

Application Rate (ppm) of Compound 81	Component (b)	Application Rate (ppm) of Component (b)	Test K3		Test L3	
			Obsd	Exp	Obsd	Exp
2	bixafen	10	99	99	100	100
5	bixafen	0.08	99	90	68	46
5	bixafen	0.4	100	90	94	93
5	bixafen	2	100	96	100	99
5	bixafen	10	100	100	100	100
0	penthiopyrad	0.08	0			
0	penthiopyrad	0.4	0			
0	penthiopyrad	2	99			
0	penthiopyrad	10	100			
2	penthiopyrad	0.08	0	0		
2	penthiopyrad	0.4	42	0		
2	penthiopyrad	2	99	99		
2	penthiopyrad	10	100	100		
5	penthiopyrad	0.08	99	90		
5	penthiopyrad	0.4	100	90		
5	penthiopyrad	2	100	100		
5	penthiopyrad	10	100	100		
0	spiroxamine	0.4	0		0	
0	spiroxamine	2	0		0	
0	spiroxamine	10	0		0	
0	spiroxamine	40	99		91	
2	spiroxamine	0.4	0	0	18	9
2	spiroxamine	2	0	0	9	9
2	spiroxamine	10	0	0	9	9
2	spiroxamine	40	100	99	60	92
5	spiroxamine	0.4	97	90	45	41
5	spiroxamine	2	96	90	41	41
5	spiroxamine	10	98	90	80	41
5	spiroxamine	40	100	100	95	95
0	myclobutanil	0.4	0		0	
0	myclobutanil	2	86		0	
0	myclobutanil	10	99		41	
0	myclobutanil	40	100		99	
2	myclobutanil	0.4	42	0	0	9

Application Rate (ppm) of Compound 81	Component (b)	Application Rate (ppm) of Component (b)	Test K3		Test L3	
			Obsd	Exp	Obsd	Exp
2	myclobutanil	2	93	86	0	9
2	myclobutanil	10	100	99	41	46
2	myclobutanil	40	100	100	100	99
5	myclobutanil	0.4	98	90	27	41
5	myclobutanil	2	99	99	68	41
5	myclobutanil	10	100	100	93	65
5	myclobutanil	40	100	100	100	99
0	fenpropimorph	0.4	50		0	
0	fenpropimorph	2	96		0	
0	fenpropimorph	10	100		88	
0	fenpropimorph	40	100		100	
2	fenpropimorph	0.4	85	50	0	9
2	fenpropimorph	2	97	96	41	9
2	fenpropimorph	10	100	100	97	89
2	fenpropimorph	40	100	100	100	100
5	fenpropimorph	0.4	96	95	54	41
5	fenpropimorph	2	100	100	83	41
5	fenpropimorph	10	100	100	99	93
5	fenpropimorph	40	100	100	100	100

TABLE E

Observed and Expected Effects of Compound 81 Alone and Mixtures with Difenoconazole, Azoxystrobin, Tetraconazole, Pyraclostrobin, Prothioconazole, Picoxystrobin or Epoxiconazole for Control of Wheat Powdery Mildew or Leaf Rust

Application Rate (ppm) of Compound 81	Component (b)	Application Rate (ppm) of Component (b)	Test K4		Test L4	
			Obsd	Exp	Obsd	Exp
0	None	0	0		0	
1	None	0	0		0	
2	None	0	0		27	
5	None	0	0		68	
10	None	0	–		88	
0	difenoconazole	0.08	0			
0	difenoconazole	0.4	0			

Application Rate (ppm) of Compound 81	Component (b)	Application Rate (ppm) of Component (b)	Test K4		Test L4	
			Obsd	Exp	Obsd	Exp
0	difenoconazole	2	81			
0	difenoconazole	10	99			
2	difenoconazole	0.08	0	0		
2	difenoconazole	0.4	21	0		
2	difenoconazole	2	90	81		
2	difenoconazole	10	100	99		
5	difenoconazole	0.08	98	0		
5	difenoconazole	0.4	97	0		
5	difenoconazole	2	98	81		
5	difenoconazole	10	100	99		
0	azoxystrobin	0.08	0			
0	azoxystrobin	0.4	0			
0	azoxystrobin	2	0			
0	azoxystrobin	10	96			
2	azoxystrobin	0.08	0	0		
2	azoxystrobin	0.4	0	0		
2	azoxystrobin	2	0	0		
2	azoxystrobin	10	97	96		
5	azoxystrobin	0.08	97	0		
5	azoxystrobin	0.4	96	0		
5	azoxystrobin	2	98	0		
5	azoxystrobin	10	100	96		
0	tetraconazole	0.08	0		0	
0	tetraconazole	0.4	21		0	
0	tetraconazole	2	93		27	
0	tetraconazole	10	97		99	
2	tetraconazole	0.08	0	0	0	27
2	tetraconazole	0.4	0	21	9	27
2	tetraconazole	2	55	93	60	47
2	tetraconazole	10	99	97	100	99
5	tetraconazole	0.08	94	0	74	68
5	tetraconazole	0.4	94	21	74	68
5	tetraconazole	2	97	93	98	77
5	tetraconazole	10	100	97	100	100

Application Rate (ppm) of Compound 81	Component (b)	Application Rate (ppm) of Component (b)	Test K4		Test L4	
			Obsd	Exp	Obsd	Exp
0	pyraclostrobin	0.08	0		9	
0	pyraclostrobin	0.4	0		80	
0	pyraclostrobin	2	0		98	
0	pyraclostrobin	10	93		100	
2	pyraclostrobin	0.08	0	0	27	34
2	pyraclostrobin	0.4	0	0	85	85
2	pyraclostrobin	2	58	0	97	99
2	pyraclostrobin	10	94	93	100	100
5	pyraclostrobin	0.08	97	0	74	71
5	pyraclostrobin	0.4	96	0	94	94
5	pyraclostrobin	2	98	0	100	99
5	pyraclostrobin	10	99	93	100	100
0	prothioconazole	0.08	0		0	
0	prothioconazole	0.4	0		0	
0	prothioconazole	2	0		9	
0	prothioconazole	10	93		9	
2	prothioconazole	0.08	0	0	0	27
2	prothioconazole	0.4	0	0	0	27
2	prothioconazole	2	47	0	0	34
2	prothioconazole	10	98	93	27	34
5	prothioconazole	0.08	96	0	80	68
5	prothioconazole	0.4	96	0	74	68
5	prothioconazole	2	97	0	55	71
5	prothioconazole	10	98	93	74	71
0	picoxystrobin	0.08	0		0	
0	picoxystrobin	0.4	0		9	
0	picoxystrobin	2	0		82	
0	picoxystrobin	10	99		100	
2	picoxystrobin	0.08	0	0	0	27
2	picoxystrobin	0.4	0	0	27	34
2	picoxystrobin	2	42	0	85	87
2	picoxystrobin	10	100	99	100	100
5	picoxystrobin	0.08	93	0	60	68
5	picoxystrobin	0.4	95	0	80	71

Application Rate (ppm) of Compound 81	Component (b)	Application Rate (ppm) of Component (b)	Test K4		Test L4	
			Obsd	Exp	Obsd	Exp
5	picoxystrobin	2	96	0	90	94
5	picoxystrobin	10	100	99	100	100
0	epoxiconazole	0.08	0		0	
0	epoxiconazole	0.4	90		93	
0	epoxiconazole	2	98		99	
0	epoxiconazole	10	100		100	
2	epoxiconazole	0.08	0	0	55	27
2	epoxiconazole	0.4	29	90	97	95
2	epoxiconazole	2	99	98	99	99
2	epoxiconazole	10	100	100	100	100
5	epoxiconazole	0.08	93	0	91	68
5	epoxiconazole	0.4	98	90	100	98
5	epoxiconazole	2	100	98	100	100
5	epoxiconazole	10	100	100	100	100

TABLE F

Observed and Expected Effects of Compound 81 Alone and Mixtures with Quinoxyfen, Cyproconazole, Penthiopyrad, Isopyrazam, Difenoconazole, Azoxystrobin or Proquinazid for Control of Wheat Powdery Mildew or Leaf Rust

Application Rate (ppm) of Compound 81	Component (b)	Application Rate (ppm) of Component (b)	Test K5		Test L5	
			Obsd	Exp	Obsd	Exp
0	None	0	0		0	
1	None	0	0		18	
2	None	0	0		27	
5	None	0	0		55	
10	None	0	100		82	
0	quinoxyfen	0.016	21		–	
0	quinoxyfen	0.08	29		–	
0	quinoxyfen	0.4	64		–	
0	quinoxyfen	2	93		–	
2	quinoxyfen	0.016	90	21	–	
2	quinoxyfen	0.08	87	29	–	
2	quinoxyfen	0.4	90	64	–	

Application Rate (ppm) of Compound 81	Component (b)	Application Rate (ppm) of Component (b)	Test K5		Test L5	
			Obsd	Exp	Obsd	Exp
2	quinoxyfen	2	99	93	–	
5	quinoxyfen	0.016	99	21	–	
5	quinoxyfen	0.08	100	29	–	
5	quinoxyfen	0.4	100	64	–	
5	quinoxyfen	2	100	93	–	
0	cyproconazole	0.016	64		27	
0	cyproconazole	0.08	64		80	
0	cyproconazole	0.4	79		92	
0	cyproconazole	2	96		100	
2	cyproconazole	0.016	42	64	55	47
2	cyproconazole	0.08	64	64	74	85
2	cyproconazole	0.4	96	79	93	94
2	cyproconazole	2	100	96	100	100
5	cyproconazole	0.016	100	64	68	67
5	cyproconazole	0.08	99	64	97	91
5	cyproconazole	0.4	100	79	98	96
5	cyproconazole	2	100	96	100	100
0	penthiopyrad	0.016	–		9	
0	penthiopyrad	0.08	–		55	
0	penthiopyrad	0.4	–		68	
0	penthiopyrad	2	–		99	
2	penthiopyrad	0.016	–		55	34
2	penthiopyrad	0.08	–		68	67
2	penthiopyrad	0.4	–		68	77
2	penthiopyrad	2	–		99	99
5	penthiopyrad	0.016	–		74	59
5	penthiopyrad	0.08	–		80	79
5	penthiopyrad	0.4	–		88	85
5	penthiopyrad	2	–		100	100
0	isopyrazam	0.016	–		68	
0	isopyrazam	0.08	–		89	
0	isopyrazam	0.4	–		100	
0	isopyrazam	2	–		100	
2	isopyrazam	0.016	–		74	77

Application Rate (ppm) of Compound 81	Component (b)	Application Rate (ppm) of Component (b)	Test K5		Test L5	
			Obsd	Exp	Obsd	Exp
2	isopyrazam	0.08	–		88	92
2	isopyrazam	0.4	–		100	100
2	isopyrazam	2	–		100	100
5	isopyrazam	0.016	–		88	85
5	isopyrazam	0.08	–		99	95
5	isopyrazam	0.4	–		100	100
5	isopyrazam	2	–		100	100
0	difenoconazole	0.016	–		68	
0	difenoconazole	0.08	–		68	
0	difenoconazole	0.4	–		92	
0	difenoconazole	2	–		100	
2	difenoconazole	0.016	–		27	77
2	difenoconazole	0.08	–		41	77
2	difenoconazole	0.4	–		99	94
2	difenoconazole	2	–		100	100
5	difenoconazole	0.016	–		74	85
5	difenoconazole	0.08	–		80	85
5	difenoconazole	0.4	–		100	96
5	difenoconazole	2	–		100	100
0	azoxystrobin	0.016	–		0	
0	azoxystrobin	0.08	–		68	
0	azoxystrobin	0.4	–		100	
0	azoxystrobin	2	–		100	
2	azoxystrobin	0.016	–		27	27
2	azoxystrobin	0.08	–		74	77
2	azoxystrobin	0.4	–		100	100
2	azoxystrobin	2	–		100	100
5	azoxystrobin	0.016	–		74	55
5	azoxystrobin	0.08	–		97	85
5	azoxystrobin	0.4	–		100	100
5	azoxystrobin	2	–		100	100
0	proquinazid	0.016	0		–	
0	proquinazid	0.08	0		–	
0	proquinazid	0.4	0		–	

Application Rate (ppm) of Compound 81	Component (b)	Application Rate (ppm) of Component (b)	Test K5		Test L5	
			Obsd	Exp	Obsd	Exp
0	proquinazid	2	71		–	
2	proquinazid	0.016	0	0	–	
2	proquinazid	0.08	0	0	–	
2	proquinazid	0.4	0	0	–	
2	proquinazid	2	87	71	–	
5	proquinazid	0.016	87	0	–	
5	proquinazid	0.08	89	0	–	
5	proquinazid	0.4	93	0	–	
5	proquinazid	2	98	71	–	

TABLE G

Observed and Expected Effects of Compound 81 Alone and Mixtures with Probenazole, Mancozeb, Iprodione, Boscalid, Copper hydroxide, Cymoxanil or Chlorothalonil for Control of Wheat Leaf Blotch

Application Rate (ppm) of Compound 81	Component (b)	Application Rate (ppm) of Component (b)	Test M1	
			Obsd	Exp
0	None	0	0	
0.01	None	0	0	
0.1	None	0	0	
1	None	0	86	
10	None	0	100	
0	probenazole	10	0	
0	probenazole	40	0	
0	probenazole	200	0	
0.1	probenazole	10	0	0
0.1	probenazole	40	0	0
0.1	probenazole	200	25	0
1	probenazole	10	87	86
1	probenazole	40	94	86
1	probenazole	200	87	86
0	mancozeb	10	0	
0	mancozeb	40	55	
0	mancozeb	200	91	
0.1	mancozeb	10	0	0

Application Rate (ppm) of Compound 81	Component (b)	Application Rate (ppm) of Component (b)	Test M1	
			Obsd	Exp
0.1	mancozeb	40	63	55
0.1	mancozeb	200	96	91
1	mancozeb	10	81	86
1	mancozeb	40	98	94
1	mancozeb	200	100	99
0	iprodione	10	0	
0	iprodione	40	0	
0	iprodione	200	0	
0.1	iprodione	10	0	0
0.1	iprodione	40	0	0
0.1	iprodione	200	22	0
1	iprodione	10	88	86
1	iprodione	40	91	86
1	iprodione	200	98	86
0	boscalid	10	77	
0	boscalid	40	90	
0	boscalid	200	99	
0.1	boscalid	10	72	77
0.1	boscalid	40	98	90
0.1	boscalid	200	98	99
1	boscalid	10	99	97
1	boscalid	40	100	99
1	boscalid	200	100	100
0	copper hydroxide	10	0	
0	copper hydroxide	40	45	
0	copper hydroxide	200	77	
0.1	copper hydroxide	10	0	0
0.1	copper hydroxide	40	25	45
0.1	copper hydroxide	200	87	77
1	copper hydroxide	10	72	86
1	copper hydroxide	40	93	92
1	copper hydroxide	200	99	97
0	cymoxanil	10	0	
0	cymoxanil	40	0	
0	cymoxanil	200	0	

Application Rate (ppm) of Compound 81	Component (b)	Application Rate (ppm) of Component (b)	Test M1	
			Obsd	Exp
0.1	cymoxanil	10	0	0
0.1	cymoxanil	40	0	0
0.1	cymoxanil	200	0	0
1	cymoxanil	10	96	86
1	cymoxanil	40	85	86
1	cymoxanil	200	96	86
0	chlorothalonil	10	0	
0	chlorothalonil	40	42	
0	chlorothalonil	200	99	
0.1	chlorothalonil	10	0	0
0.1	chlorothalonil	40	75	42
0.1	chlorothalonil	200	98	99
1	chlorothalonil	10	72	86
1	chlorothalonil	40	80	92
1	chlorothalonil	200	99	100

TABLE H

Observed and Expected Effects of Compound 81 Alone and Mixtures with BAS600, Isopyrazam, Penthiopyrad, Bixafen or Cyproconazole for Control of Wheat Leaf Blotch

Application Rate (ppm) of Compound 81	Component (b)	Application Rate (ppm) of Component (b)	Test M2	
			Obsd	Exp
0	None	0	0	
0.01	None	0	0	
0.1	None	0	0	
1	None	0	95	
10	None	0	100	
0	BAS600	0.016	0	
0	BAS600	0.08	0	
0	BAS600	0.4	93	
0	BAS600	2	100	
0.1	BAS600	0.02	0	0
0.1	BAS600	0.08	38	0
0.1	BAS600	0.40	96	93
0.1	BAS600	2	100	100

Application Rate (ppm) of Compound 81	Component (b)	Application Rate (ppm) of Component (b)	Test M2	
			Obsd	Exp
1	BAS600	0.02	65	95
1	BAS600	0.08	85	95
1	BAS600	0.40	97	100
1	BAS600	2	99	100
0	isopyrazam	0.08	0	
0	isopyrazam	0.40	77	
0	isopyrazam	2	93	
0	isopyrazam	10	100	
0.1	isopyrazam	0.08	0	0
0.1	isopyrazam	0.40	72	77
0.1	isopyrazam	2	–	
0.1	isopyrazam	10	–	
1	isopyrazam	0.08	–	
1	isopyrazam	0.40	80	99
1	isopyrazam	2	–	
1	isopyrazam	10	100	100
0	penthiopyrad	0.08	0	
0	penthiopyrad	0.40	0	
0	penthiopyrad	2	–	
0	penthiopyrad	10	–	
0.1	penthiopyrad	0.08	0	0
0.1	penthiopyrad	0.40	17	0
0.1	penthiopyrad	2	–	
0.1	penthiopyrad	10	99	
1	penthiopyrad	0.08	83	95
1	penthiopyrad	0.40	73	95
1	penthiopyrad	2	–	
1	penthiopyrad	10	99	
0	bixafen	0.08	0	
0	bixafen	0.40	33	
0	bixafen	2	89	
0	bixafen	10	–	
0.1	bixafen	0.08	0	0
0.1	bixafen	0.40	33	33

Application Rate (ppm) of Compound 81	Component (b)	Application Rate (ppm) of Component (b)	Test M2	
			Obsd	Exp
0.1	bixafen	2	83	89
0.1	bixafen	10	100	
1	bixafen	0.08	–	
1	bixafen	0.4	85	97
1	bixafen	2	–	
1	bixafen	10	–	
0	cyproconazole	0.4	0	
0	cyproconazole	2	0	
0	cyproconazole	10	0	
0	cyproconazole	40	98	
0.1	cyproconazole	0.4	0	0
0.1	cyproconazole	2	0	0
0.1	cyproconazole	10	0	0
0.1	cyproconazole	40	98	98
1	cyproconazole	0.4	73	95
1	cyproconazole	2	63	95
1	cyproconazole	10	97	95
1	cyproconazole	40	100	100

TABLE I

Observed and Expected Effects of Compound 81 Alone and Mixtures with Fludioxonil, Epoxiconazole, Prothioconazole, Difenoconazole or Fenpropimorph for Control of Wheat Leaf Blotch

Application Rate (ppm) of Compound 81	Component (b)	Application Rate (ppm) of Component (b)	Test M3	
			Obsd	Exp
0	None	0	0	
0.01	None	0	0	
0.1	None	0	0	
1	None	0	52	
10	None	0	100	
0	fludioxonil	0.08	0	
0	fludioxonil	0.4	0	
0	fludioxonil	2	37	

Application Rate (ppm) of Compound 81	Component (b)	Application Rate (ppm) of Component (b)	Test M3	
			Obsd	Exp
0	fludioxonil	10	67	
0.1	fludioxonil	0.08	0	0
0.1	fludioxonil	0.4	0	0
0.1	fludioxonil	2	30	37
0.1	fludioxonil	10	57	67
1	fludioxonil	0.08	83	52
1	fludioxonil	0.4	45	52
1	fludioxonil	2	68	69
1	fludioxonil	10	78	84
0	epoxiconazole	0.4	0	
0	epoxiconazole	2	0	
0	epoxiconazole	10	76	
0	epoxiconazole	40	100	
0.1	epoxiconazole	0.4	0	0
0.1	epoxiconazole	2	0	0
0.1	epoxiconazole	10	75	76
0.1	epoxiconazole	40	98	100
1	epoxiconazole	0.4	78	52
1	epoxiconazole	2	78	52
1	epoxiconazole	10	97	89
1	epoxiconazole	40	100	100
0	prothioconazole	0.4	0	
0	prothioconazole	2	0	
0	prothioconazole	10	18	
0	prothioconazole	40	85	
0.1	prothioconazole	0.4	0	0
0.1	prothioconazole	2	0	0
0.1	prothioconazole	10	25	18
0.1	prothioconazole	40	–	
1	prothioconazole	0.4	48	52
1	prothioconazole	2	25	52
1	prothioconazole	10	73	61
1	prothioconazole	40	88	93
0	difenoconazole	0.4	0	

Application Rate (ppm) of Compound 81	Component (b)	Application Rate (ppm) of Component (b)	Test M3	
			Obsd	Exp
0	difenoconazole	2	0	
0	difenoconazole	10	52	
0	difenoconazole	40	95	
0.1	difenoconazole	0.4	0	0
0.1	difenoconazole	2	0	0
0.1	difenoconazole	10	57	52
0.1	difenoconazole	40	98	95
1	difenoconazole	0.4	78	52
1	difenoconazole	2	50	52
1	difenoconazole	10	88	77
1	difenoconazole	40	100	97
0	fenpropimorph	2	0	
0	fenpropimorph	10	0	
0	fenpropimorph	40	0	
0	fenpropimorph	200	0	
0.1	fenpropimorph	2	0	0
0.1	fenpropimorph	10	0	0
0.1	fenpropimorph	40	0	0
0.1	fenpropimorph	200	0	0
1	fenpropimorph	2	85	52
1	fenpropimorph	10	75	52
1	fenpropimorph	40	86	52
1	fenpropimorph	200	98	52

TABLE J

Observed and Expected Effects of Compound 81 Alone and Mixtures with Pyraclostrobin, Tricyclazole, Fluazinam, Dimethomorph, Iprovalicarb, Metalaxyl-M, Folpet or Myclobutanil for Control of Wheat Leaf Blotch

Application Rate (ppm) of Compound 81	Component (b)	Application Rate (ppm) of Component (b)	Test M4	
			Obsd	Exp
0	None	0	0	
0.01	None	0	0	
0.1	None	0	23	

Application Rate (ppm) of Compound 81	Component (b)	Application Rate (ppm) of Component (b)	Test M4	
			Obsd	Exp
1	None	0	66	
10	None	0	100	
0	pyraclostrobin	10	0	
0	pyraclostrobin	40	26	
0	pyraclostrobin	200	93	
0.1	pyraclostrobin	10	0	23
0.1	pyraclostrobin	40	32	43
0.1	pyraclostrobin	200	91	94
1	pyraclostrobin	10	79	66
1	pyraclostrobin	40	90	75
1	pyraclostrobin	200	97	98
0	tricyclazole	10	0	
0	tricyclazole	40	0	
0	tricyclazole	200	0	
0.1	tricyclazole	10	0	23
0.1	tricyclazole	40	0	23
0.1	tricyclazole	200	0	23
1	tricyclazole	10	74	66
1	tricyclazole	40	93	66
1	tricyclazole	200	74	66
0	fluazinam	10	0	
0	fluazinam	40	0	
0	fluazinam	200	93	
0.1	fluazinam	10	13	23
0.1	fluazinam	40	60	23
0.1	fluazinam	200	85	95
1	fluazinam	10	76	66
1	fluazinam	40	97	66
1	fluazinam	200	100	98
0	dimethomorph	10	0	
0	dimethomorph	40	0	
0	dimethomorph	200	0	
0.1	dimethomorph	10	0	23
0.1	dimethomorph	40	0	23

Application Rate (ppm) of Compound 81	Component (b)	Application Rate (ppm) of Component (b)	Test M4	
			Obsd	Exp
0.1	dimethomorph	200	16	23
1	dimethomorph	10	93	66
1	dimethomorph	40	91	66
1	dimethomorph	200	0	66
0	iprovalicarb	10	0	
0	iprovalicarb	40	0	
0	iprovalicarb	200	0	
0.1	iprovalicarb	10	0	23
0.1	iprovalicarb	40	23	23
0.1	iprovalicarb	200	53	23
1	iprovalicarb	10	81	66
1	iprovalicarb	40	96	66
1	iprovalicarb	200	96	66
0	metalaxyl-M	10	0	
0	metalaxyl-M	40	0	
0	metalaxyl-M	200	0	
0.1	metalaxyl-M	10	0	23
0.1	metalaxyl-M	40	0	23
0.1	metalaxyl-M	200	32	23
1	metalaxyl-M	10	86	66
1	metalaxyl-M	40	96	66
1	metalaxyl-M	200	96	66
0	folpet	10	0	
0	folpet	40	73	
0	folpet	200	91	
0.1	folpet	10	32	23
0.1	folpet	40	86	79
0.1	folpet	200	93	93
1	folpet	10	91	66
1	folpet	40	91	91
1	folpet	200	98	97
0	myclobutanil	10	0	
0	myclobutanil	40	44	
0	myclobutanil	200	74	

Application Rate (ppm) of Compound 81	Component (b)	Application Rate (ppm) of Component (b)	Test M4	
			Obsd	Exp
0.1	myclobutanil	10	13	23
0.1	myclobutanil	40	0	57
0.1	myclobutanil	200	61	80
1	myclobutanil	10	16	66
1	myclobutanil	40	91	81
1	myclobutanil	200	74	91

TABLE K

Observed and Expected Effects of Compound 81 Alone and Mixtures with Quinoxyfen, Azoxystrobin, Picoxystrobin, Tetraconazole, Spiroxamine or Proquinazid for Control of Wheat Leaf Blotch

Application Rate (ppm) of Compound 81	Component (b)	Application Rate (ppm) of Component (b)	Test M5	
			Obsd	Exp
0	None	0	0	
0.01	None	0	0	
0.1	None	0	3	
1	None	0	90	
10	None	0	100	
0	quinoxyfen	10	0	
0	quinoxyfen	40	0	
0	quinoxyfen	200	8	
0.1	quinoxyfen	10	0	3
0.1	quinoxyfen	40	0	3
0.1	quinoxyfen	200	0	11
1	quinoxyfen	10	95	90
1	quinoxyfen	40	99	90
1	quinoxyfen	200	99	91
0	azoxystrobin	10	0	
0	azoxystrobin	40	20	
0	azoxystrobin	200	50	
0.1	azoxystrobin	10	0	3
0.1	azoxystrobin	40	3	23
0.1	azoxystrobin	200	61	52

Application Rate (ppm) of Compound 81	Component (b)	Application Rate (ppm) of Component (b)	Test M5	
			Obsd	Exp
1	azoxystrobin	10	90	90
1	azoxystrobin	40	94	92
1	azoxystrobin	200	93	95
0	picoxystrobin	10	0	
0	picoxystrobin	40	0	
0	picoxystrobin	200	0	
0.1	picoxystrobin	10	0	3
0.1	picoxystrobin	40	0	3
0.1	picoxystrobin	200	0	3
1	picoxystrobin	10	79	90
1	picoxystrobin	40	70	90
1	picoxystrobin	200	85	90
0	tetraconazole	10	0	
0	tetraconazole	40	7	
0	tetraconazole	200	99	
0.1	tetraconazole	10	13	3
0.1	tetraconazole	40	60	10
0.1	tetraconazole	200	99	99
1	tetraconazole	10	87	90
1	tetraconazole	40	99	91
1	tetraconazole	200	100	100
0	spiroxamine	10	0	
0	spiroxamine	40	3	
0	spiroxamine	200	0	
0.1	spiroxamine	10	0	3
0.1	spiroxamine	40	0	7
0.1	spiroxamine	200	7	3
1	spiroxamine	10	88	90
1	spiroxamine	40	85	90
1	spiroxamine	200	100	90
0	proquinazid	10	0	
0	proquinazid	40	0	
0	proquinazid	200	0	
0.1	proquinazid	10	0	3

Application Rate (ppm) of Compound 81	Component (b)	Application Rate (ppm) of Component (b)	Test M5	
			Obsd	Exp
0.1	proquinazid	40	0	3
0.1	proquinazid	200	0	3
1	proquinazid	10	22	90
1	proquinazid	40	55	90
1	proquinazid	200	25	90

Tables B through K show compositions of the present invention comprising mixtures of a representative Formula **1** compound with a variety of component (b) compounds demonstrating, in some instances, synergistic control of wheat powdery mildew, leaf rust, and leaf blotch. As control cannot exceed 100%, increased activity above expected fungicidal activity was not always observed in mixtures but more likely observed when the separate active ingredient components alone were at application rates providing considerably less than 100% control. Synergy may not be evident at low application rates where the individual active ingredient components alone have little activity. However, in some instances greater activity was observed for combinations wherein individual active ingredients alone at the same application rates had little or no activity. As demonstrated above, this invention provides a method for controlling powdery mildew (*Blumeria graminis* f. sp. *tritici*), leaf rust (*Puccinia recondita* f. sp. *tritici*), and wheat leaf blotch (*Septoria tritici*).

TESTS N1 and N2

Tests N1 and N2 involved evaluation of mixtures of Compound 81 with 2-[(3-bromo-8-methyl-6-quinolinyl)oxy]-*N*-(1,1-dimethyl-2-propyn-1-yl)-2-(methylthio)acetamide (Compound A1) and 2-[(3-bromo-6-quinolinyl)oxy]-*N*-(1,1-dimethylethyl)butanamide (Compound A2), respectively, for inhibiting the growth of *Septoria tritici* (the causal agent of wheat leaf blotch). The general protocol for preparing test compositions was as follows. Compound 81 (Tests N1 and N2), Compound A1 (Test N1) and Compound A2 (Test N2) were obtained as unformulated, technical-grade materials. Unformulated test compounds were first dissolved in DMSO at the appropriate concentration to provide the desired concentration (in μM) after mixing with the fungal growth medium in the wells of 96-well plates containing 200 μL fungal growth medium per well. The ranges of compound concentrations were chosen to span a range of inhibitory activity from 0 to near 100% to identify any synergistic action when *Septoria tritici* was treated with compounds added in combination. The DMSO solutions of the test compounds were added to the wells prior to addition of the fungal growth medium.

The fungal growth solid medium was prepared by forming an aqueous mixture containing dipotassium hydrogen phosphate (3.0 g/L), potassium dihydrogen phosphate (4.0 g/L), sodium chloride (0.5 g/L), ammonium chloride (1.0 g/L), magnesium sulfate heptahydrate (0.2 g) and calcium chloride dihydrate (0.01 g/L), also containing 1 mL/L of a trace element solution (manganese sulfate hydrate (0.1 mg/mL), zinc sulfate heptahydrate (0.2 mg/mL), copper(II) sulfate pentahydrate (0.2 mg/mL), iron(II) sulfate heptahydrate (0.2 mg/mL), sodium molybdate dihydrate (0.1 mg/mL), cobalt(II) sulfate heptahydrate (0.06 mg/mL), boric acid (0.08 mg/mL)), and supplemented with 50 μL/L of a biotin stock solution (0.1 mg/mL). The pH was adjusted to 6.8 with aqueous 1 M sodium carbonate solution. The mixture was further supplemented with 1 g/L of yeast extract, and GELRITE gellan gum (Kelco) (4 g/L) was added. Sufficient water was added to bring the volume to 90% of final volume (e.g., 900 mL volume for preparation of 1 L of fungal growth medium). The mixture was autoclaved. On cooling to 60 °C, 100 mL/L of aqueous dextrose solution (10 g/L), 500 μL/L of aqueous ampicillin solution (100 mg/mL) and 500 μL/L of rifampicin solution (10 mg/mL in DMSO) were added to provide the final volume of fungal growth medium, which was then dispensed while still warm using a microliter pipette to the wells of the 96-well plates. The dispensed fungal growth medium in each well was agitated using the tip of the dispensing pipette to mix it with the DMSO solution containing the test compounds.

After the fungal growth medium in the wells had cooled to room temperature and solidified, the top surface of the growth medium in each well was inoculated with 20 μL of a suspension of fungus containing 8×10^4 cells. Following a 2 h period of drying in a sterile hood, plates were placed in a dark incubator at 25 °C for 5 d.

Fungal growth was assessed on a plate reader set to measure absorbance of 600 nm light. The percent growth inhibition observed (Obsd.) in Tests N1 and N2, as well as the percent growth inhibition expected (Exp.) from calculation using the Colby equation, are listed in Tables L and M, respectively.

TABLE L

Observed and Expected Effects of Compound 81 Alone and in Mixtures with Compound A1 as Component (b) for Control of *Septoria tritici*

Application Rate of Compound 81 (μM)	Application Rate of Compound A1 (μM)	% inhibition	
		Obsd.	Exp.
0.2	0	98.0	
0.04	0	93.5	
0.008	0	10.0	
0.0016	0	5.0	

Application Rate of Compound 81 (μM)	Application Rate of Compound A1 (μM)	% inhibition	
		Obsd.	Exp.
0.00032	0	9.0	
0	0	0	
0	0.2	98.0	
0	0.04	97	
0	0.008	14.5	
0	0.0016	5	
0	0.00032	3	
0	0	0	0
0.2	0.2	98	98
0.2	0.04	98	98
0.2	0.008	98	98
0.2	0.0016	98	98
0.2	0.00032	98	98
0.04	0.2	98	99.0
0.04	0.04	98	99.0
0.04	0.008	98	96.0
0.04	0.0016	94.2	94.0
0.04	0.00032	92	96.0
0.008	0.2	98.0	99.0
0.008	0.04	97.0	99.0
0.008	0.008	62.0	22.0
0.008	0.0016	6.0	14.0
0.008	0.00032	5.0	13.0
0.016	0.2	98.0	98.0
0.016	0.04	97.0	96.0
0.016	0.008	32.0	18.0
0.016	0.0016	5.0	10.0
0.016	0.00032	9.0	8.0
0.0032	0.2	98.0	97.0
0.0032	0.04	94.0	96.0
0.0032	0.008	8.0	22.0
0.0032	0.0016	8.0	14.0
0.0032	0.00032	6.0	12.0

TABLE M

Observed and Expected Effects of Compound 81 Alone and in Mixtures with Compound A2 as Component (b) for Control of *Septoria tritici*

Application Rate of Compound 81 (μM)	Application Rate of Compound A2 (μM)	% inhibition	
		Obsd.	Exp.
0.2	0	96.0	
0.04	0	93.5	
0.008	0	29.0	
0.0016	0	0.0	
0.00032	0	0.0	
0	0	0	
0	20	96.0	
0	4	95.0	
0	0.8	11.5	
0	0.16	6.5	
0	0.032	0.0	
0	0	0	
0.2	20	96	100
0.2	4	96	100
0.2	0.8	96	96
0.2	0.16	96	96
0.2	0.032	96	96
0.04	20	96.0	100
0.04	4	96.0	100
0.04	0.8	96.0	94.2
0.04	0.16	95.5	93.9
0.04	0.032	95.0	93.5
0.008	20	96.0	97.2
0.008	4	96.0	96.5
0.008	0.8	68.0	37.2
0.008	0.16	0.0	33.6
0.008	0.032	0.0	29.0
0.016	20	96.0	96.0
0.016	4	96.0	95.0
0.016	0.8	46.5	11.5
0.016	0.16	6.5	6.5

Application Rate of Compound 81 (μM)	Application Rate of Compound A2 (μM)	% inhibition	
		Obsd.	Exp.
0.016	0.032	0.0	0.0
0.0032	20	96.0	96.0
0.0032	4	95.0	95.0
0.0032	0.8	13.0	11.5
0.0032	0.16	24.5	6.5
0.0032	0.032	1.5	0.0

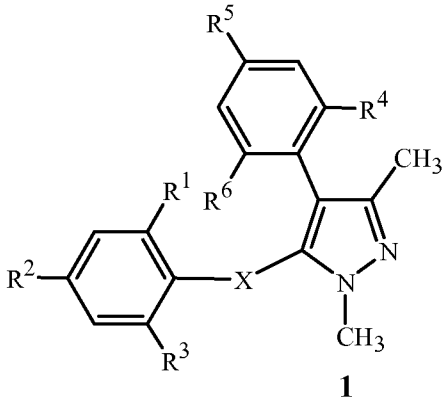
The observed and expected results from mixtures of Compound 81 with Compound A1 in Test N1 presented in Table L show greater than expected activity (i.e. synergy) at application rates wherein Compound 81 and Compound A1 separately provide much less than 100% inhibition (to allow expression of synergistic increase in inhibition) but also wherein the application rates are not greatly reduced from the application rates providing high inhibition by Compounds 81 and Compound A1 separately (e.g., application rates of 0.008 or 0.016 μM of Compound 81 and an application rate of 0.008 μM of Compound A1). Similarly, the observed and expected results from mixtures of Compound 81 with Compound A2 in Test N2 presented in Table M show greater than expected activity at application rates wherein Compound 81 and Compound A2 separately provide much less than 100% inhibition but also wherein the application rates are not greatly reduced from the application rates providing high inhibition by Compounds 81 and Compound A2 separately (e.g., application rates of 0.008 or 0.016 μM of Compound 81 and an application rate of 0.8 μM of Compound A2).

CLAIMS

What is claimed is:

1. A fungicidal composition comprising:

(a) at least one compound selected from the compounds of Formula **1**, *N*-oxides, and salts thereof:



1

wherein

X is CHOH, O or NH;

R^1 is halogen or methyl;

R^2 is H, cyano, halogen or C_1–C_2 alkoxy;

R^3 is H, halogen or methyl;

R^4 is halogen;

R^5 is H, cyano, halogen or C_1–C_2 alkoxy; and

R^6 is H or halogen; and

(b) at least one additional fungicidal compound.

2. The composition of Claim 1 wherein component (a) comprises a compound of Formula **1** or salt thereof, wherein in Formula **1**,

at most, only one of R^2 and R^3 is H; and

at most, only one of R^5 and R^6 is H.

3. The composition of Claim 2 wherein in Formula **1**,

R^1 is F, Cl or Br;

R^2 is H, cyano, F, Cl, Br or methoxy;

R^3 is H, F or Cl;

R^4 is F, Cl or Br;

R^5 is H, cyano, F, Cl or methoxy; and

R^6 is H or F.

4. The composition of Claim 3 wherein in Formula **1**,

R^3 is H or F; and

R^5 is cyano, F, Cl or methoxy.

5. The composition of Claim 1 wherein component (a) comprises a compound selected from the group consisting of

N,4-bis(2-chloro-4-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine,

N-(2-bromo-4,6-difluorophenyl)-4-(2,4-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine,

N-(2-bromo-4,6-difluorophenyl)-4-(2-bromo-4-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine,

N-(2-bromo-4,6-difluorophenyl)-4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine,

N-(4-chloro-2,6-difluorophenyl)-4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazole-5-amine,

4-[5-[(4-chloro-2-fluorophenyl)amino]-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-4-yl]-3,5-difluorobenzonitrile,

N-(2-chloro-4,6-difluorophenyl)-4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine,

4-[5-[(2-chloro-4,6-difluorophenyl)amino]-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-4-yl]-3-fluorobenzonitrile,

4-[[4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-yl]oxy]-3,5-difluorobenzonitrile,

4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-*N*-(2,4-dichloro-6-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine,

4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-*N*-(2,6-difluoro-4-methoxyphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine,

4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-α-(2,4-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazole-5-methanol,

N-(2,4-dichloro-6-fluorophenyl)-4-(2,4-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine,

4-(2,4-dichlorophenyl)-*N*-(2,4-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine,

4-(2,6-difluoro-4-methoxyphenyl)-1,3-dimethyl-*N*-(2,4,6-trifluorophenyl)-1*H*-pyrazol-5-amine,

4-[[1,3-dimethyl-4-(2,4,6-trifluorophenyl)-1*H*-pyrazol-5-yl]oxy]-3,5-difluorobenzonitrile,

4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-*N*-(2-chloro-6-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine,

4-(2-bromo-4-fluorophenyl)-*N*-(2-chloro-6-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine,

N-(2-bromo-6-fluorophenyl)-4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine,

4-(2-bromo-4-fluorophenyl)-*N*-(2-bromo-6-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-*1H*-pyrazol-5-amine,

N-(2-bromo-6-fluorophenyl)-4-(2,4-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine,

N-(2-bromo-6-fluorophenyl)-4-(2,6-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine,

4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-*N*-(2-fluoro-6-methylphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine,

4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-*N*-(2-chloro-6-methylphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine,

N-(2-bromo-6-methylphenyl)-4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine,

N-(2-chloro-6-methylphenyl)-4-(2-fluoro-4-methoxyphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine,

N-(2-bromo-6-methylphenyl)-4-(2-fluoro-4-methoxyphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine,

4-(2-fluoro-4-methoxyphenyl)-*N*-(2-fluoro-6-methylphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine,

N-(2-chloro-6-fluorophenyl)-4-(2-fluoro-4-methoxyphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine,

N-(2-bromo-6-fluorophenyl)-4-(2-fluoro-4-methoxyphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine,

4-(2-chloro-4-methoxyphenyl)-*N*-(2-chloro-6-methylphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine,

N-(2-bromo-6-methylphenyl)-4-(2-chloro-4-methoxyphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine,

N-(2-bromo-6-methylphenyl)-4-(2-chloro-4-methoxyphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine,

N-(2-bromo-6-methylphenyl)-4-(2,4-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine,

4-(2-bromo-4-fluoropheny)-*N*-(2-bromo-6-methylphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine,

4-(2-bromo-4-fluorophenyl)-*N*-(2-fluoro-6-methylphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine,

4-(2,4-difluorophenyl)-*N*-(2-fluoro-6-methylphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine,

N-(2-chloro-6-methylphenyl)-4-(2,4-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine,

4-(2,4-difluorophenyl)-*N*-(2,6-dimethylphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine,

4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-*N*-(2,6-dimethylphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine,

N-(2-bromo-6-fluorophenyl)-4-(2-chloro-4-methoxyphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine,

N-(2-chloro-6-fluorophenyl)-4-(2,4-difluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine, and

4-(2-bromo-4-fluorophenyl)-*N*-(2-chloro-6-methylphenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine.

6. The composition of any one of Claims 1 through 5 wherein component (b) includes at least one fungicidal compound selected from the group consisting of:

(b1) methyl benzimidazole carbamate fungicides;

(b2) dicarboximide fungicides;

(b3) demethylation inhibitor fungicides;

(b4) phenylamide fungicides;

(b5) amine/morpholine fungicides;

(b6) phospholipid biosynthesis inhibitor fungicides;

(b7) carboxamide fungicides;

(b8) hydroxy(2-amino-)pyrimidine fungicides;

(b9) anilinopyrimidine fungicides;

(b10) *N*-phenyl carbamate fungicides;

(b11) quinone outside inhibitor fungicides;

(b12) phenylpyrrole fungicides;

(b13) quinoline fungicides;

(b14) lipid peroxidation inhibitor fungicides;

(b15) melanin biosynthesis inhibitors-reductase fungicides;

(b16) melanin biosynthesis inhibitors-dehydratase fungicides;

(b17) hydroxyanilide fungicides;

(b18) squalene-epoxidase inhibitor fungicides;

(b19) polyoxin fungicides;

(b20) phenylurea fungicides;

(b21) quinone inside inhibitor fungicides;

(b22) benzamide fungicides;

(b23) enopyranuronic acid antibiotic fungicides;

(b24) hexopyranosyl antibiotic fungicides;

(b25) glucopyranosyl antibiotic: protein synthesis fungicides;

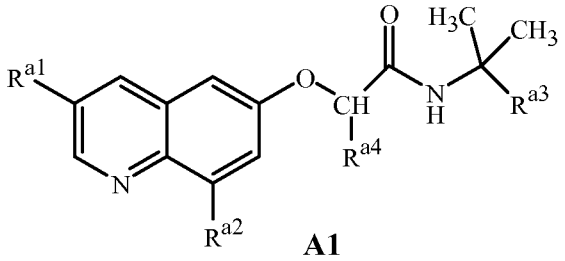
(b26) glucopyranosyl antibiotic: trehalase and inositol biosynthesis fungicides;
(b27) cyanoacetamideoxime fungicides;
(b28) carbamate fungicides;
(b29) oxidative phosphorylation uncoupling fungicides;
(b30) organo tin fungicides;
(b31) carboxylic acid fungicides;
(b32) heteroaromatic fungicides;
(b33) phosphonate fungicides;
(b34) phthalamic acid fungicides;
(b35) benzotriazine fungicides;
(b36) benzene-sulfonamide fungicides;
(b37) pyridazinone fungicides;
(b38) thiophene-carboxamide fungicides;
(b39) pyrimidinamide fungicides;
(b40) carboxylic acid amide fungicides;
(b41) tetracycline antibiotic fungicides;
(b42) thiocarbamate fungicides;
(b43) benzamide fungicides;
(b44) host plant defense induction fungicides;
(b45) multi-site contact activity fungicides;
(b46) fungicidal compounds other than fungicidal compounds of component (a) and components (b1) through (b45); and salts of compounds of (b1) through (b46).

7. The composition of Claim 6 wherein component (b) comprises at least one fungicidal compound from each of two different groups selected from (b1) through (b46).

8. The composition of Claim 1 wherein component (b) includes at least one compound selected from acibenzolar-*S*-methyl, aldimorph, ametoctradin, amisulbrom, anilazine, azaconazole, azoxystrobin, benalaxyl, benalaxyl-M, benodanil, benomyl, benthiavalicarb, benthiavalicarb-isopropyl, bethoxazin, binapacryl, biphenyl, bitertanol, bixafen, blasticidin-S, boscalid, bromuconazole, bupirimate, carboxin, carpropamid, captafol, captan, carbendazim, chloroneb, chlorothalonil, chlozolinate, clotrimazole, copper salts, cyazofamid, cyflufenamid, cymoxanil, cyproconazole, cyprodinil, dichlofluanid, diclocymet, diclomezine, dicloran, diethofencarb, difenoconazole, diflumetorim, dimethirimol, dimethomorph, dimoxystrobin, diniconazole, diniconazole-M, dinocap, dithianon, dodemorph, dodine, edifenphos, enestroburin, epoxiconazole, ethaboxam, ethirimol, etridiazole, famoxadone, fenamidone, fenarimol, fenbuconazole, fenfuram, fenhexamid, fenoxanil, fenpiclonil, fenpropidin, fenpropimorph, fenpyrazamine, fentin acetate, fentin chloride, fentin hydroxide, ferbam, ferimzone, fluazinam, fludioxonil,

flumetover, flumorph, fluopicolide, fluopyram, fluoroimide, fluoxastrobin, fluquinconazole, flusilazole, flusulfamide, flutianil, flutolanil, flutriafol, fluxapyroxad, folpet, fosetyl-aluminum, fuberidazole, furalaxyl, furametpyr, hexaconazole, hymexazol, guazatine, imazalil, imibenconazole, iminoctadine, iodocarb, ipconazole, iprobenfos, iprodione, iprovalicarb, isoprothiolane, isopyrazam, isotianil, kasugamycin, kresoxim-methyl, mancozeb, mandipropamid, maneb, mepronil, meptyldinocap, metalaxyl, metalaxyl-M, metconazole, methasulfocarb, metiram, metominostrobin, mepanipyrim, metrafenone, myclobutanil, naftifine, neo-asozin (ferric methanearsonate), nuarimol, octhilinone, ofurace, orysastrobin, oxadixyl, oxolinic acid, oxpoconazole, oxycarboxin, oxytetracycline, penconazole, pencycuron, penflufen, penthiopyrad, pefurazoate, phosphorous acid and salts thereof, phthalide, picoxystrobin, piperalin, polyoxin, probenazole, prochloraz, procymidone, propamocarb, propamocarb-hydrochloride, propiconazole, propineb, proquinazid, prothiocarb, prothioconazole, pyraclostrobin, pyrametostrobin, pyraoxystrobin, pyrazophos, pyribencarb, pyributicarb, pyrifenox, pyrimethanil, pyriofenone, pyroquilon, pyrrolnitrin, quinomethionate, quinoxyfen, quintozene, sedaxane, silthiofam, simeconazole, spiroxamine, streptomycin, sulfur, tebuconazole, tebufloquin, tecloftalam, tecnazene, terbinafine, tetraconazole, thiabendazole, thifluzamide, thiophanate, thiophanate-methyl, thiram, tiadinil, tolclofos-methyl, tolylfluanid, triadimefon, triadimenol, triazoxide, tricyclazole, tridemorph, triflumizole, tricyclazole, trifloxystrobin, triforine, trimorphamide, triticonazole, uniconazole, validamycin, valifenalate, vinclozolin, zineb, ziram, zoxamide, *N*'-[4-[4-chloro-3-(trifluoromethyl)phenoxy]-2,5-dimethylphenyl]-*N*-ethyl-*N*-methylmethanimidamide, 5-chloro-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-7-(4-methylpiperidin-1-yl)[1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pyrimidine, *N*-[2-[4-[[3-(4-chlorophenyl)-2-propyn-1-yl]oxy]-3-methoxyphenyl]ethyl]-3-methyl-2-[(methylsulfonyl)amino]butanamide, *N*-[2-[4-[[3-(4-chlorophenyl)-2-propyn-1-yl]oxy]-3-methoxyphenyl]ethyl]-3-methyl-2-[(ethylsulfonyl)-amino]butanamide, 2-butoxy-6-iodo-3-propyl-4*H*-1-benzopyran-4-one, 3-[5-(4-chlorophenyl)-2,3-dimethyl-3-isoxazolidinyl]pyridine, 4-fluorophenyl *N*-[1-[[[1-(4-cyanophenyl)-ethyl]sulfonyl]methyl]propyl]carbamate, *N*-[[(cyclopropylmethoxy)amino][6-(difluoromethoxy)-2,3-difluorophenyl]methylene]benzeneacetamide, α-(methoxyimino)-*N*-methyl-2-[[[1-[3-(trifluoromethyl)phenyl]ethoxy]imino]methyl]benzeneacetamide, *N*'-[4-[4-chloro-3-(trifluoromethyl)phenoxy]-2,5-dimethylphenyl]-*N*-ethyl-*N*-methylmethanimidamide, *N*-(4-chloro-2-nitrophenyl)-*N*-ethyl-4-methylbenzenesulfonamide, 2-[[[[3-(2,6-dichlorophenyl)-1-methyl-2-propen-1-ylidene]amino]oxy]methyl]-α-(methoxyimino)-*N*--methylbenzeneacetamide, 1-[(2-propenylthio)carbonyl]-2-(1-methylethyl)-4-(2-methylphenyl)-5-amino-1*H*-pyrazol-3-one, 5-ethyl-6-octyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamine, pentyl *N*-[4-[[[[(1-methyl-1*H*-tetrazol-5-yl)phenylmethylene]amino]oxy]methyl]-2-thiazolyl]carbamate and pentyl *N*-[6-[[[[(1-methyl-1*H*-tetrazol-5-yl)phenyl-methylene]amino]oxy]methyl]-2-pyridinyl]carbamate.

9. The composition of Claim 1 wherein component (b) includes at least one fungicidal compound selected from compounds of Formula **A1** and salts thereof



A1

wherein

R^{a1} is halogen, C_1–C_4 alkoxy or C_1–C_4 alkynyl;

R^{a2} is H, halogen or C_1–C_4 alkyl;

R^{a3} is C_1–C_{12} alkyl, C_1–C_{12} haloalkyl, C_1–C_{12} alkoxy, C_2–C_{12} alkoxyalkyl, C_2–C_{12} alkenyl, C_2–C_{12} alkynyl, C_4–C_{12} alkoxyalkenyl, C_4–C_{12} alkoxyalkynyl, C_1–C_{12} alkylthio or C_2–C_{12} alkylthioalkyl;

R^{a4} is methyl or Y^{a1}-R^{a5};

R^{a5} is C_1–C_2 alkyl; and

Y^{a1} is CH_2, O or S.

10. A composition comprising: (a) at least one compound selected from the compounds of Formula **1** as defined in Claim 1, *N*-oxides, and salts thereof; and at least one invertebrate pest control compound or agent.

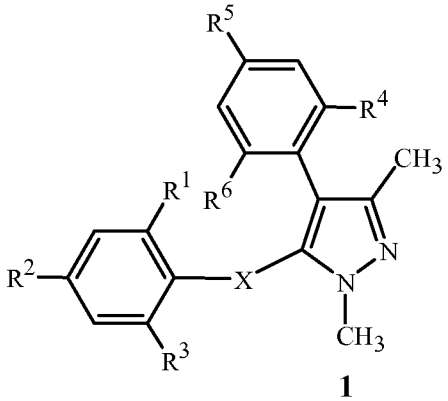
11. A composition comprising the composition of any one of Claims 1 through 10 and at least one additional component selected from the group consisting of surfactants, solid diluents and liquid diluents.

12. A method for protecting a plant or plant seed from diseases caused by fungal pathogens comprising applying a fungicidally effective amount of the composition of any one of Claims 1 through 11 to the plant or plant seed.

13. A method for protecting a plant from a powdery mildew disease comprising applying to the plant a fungicidally effective amount of the composition of any one of Claims 1 through 5 wherein component (b) includes at least one fungicidal compound selected from (b11) quinone outside inhibitor fungicides.

14. A method for protecting a plant from a *Septoria* disease comprising applying to the plant a fungicidally effective amount of the composition of Claim 9.

15. A compound of Formula **1** or an *N*-oxide or salt thereof,



1

wherein

X is NH;

R^1 is halogen or methyl;

R^2 is H;

R^3 is halogen or methyl;

R^4 is halogen;

R^5 is H, cyano, halogen or C_1–C_2 alkoxy; and

R^6 is H or halogen;

provided that when R^1 is F, then R^3 is Cl, and when R^1 is Cl, then R^3 is F.

16. A compound of Claim 15 wherein

R^3 is F or Cl.

17. A compound of Claim 16 wherein

R^1 is Cl or Br; and

R^3 is F.

18. A compound of Claim 15 selected from the group consisting of

4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-*N*-(2-chloro-6-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine,

4-(2-bromo-4-fluorophenyl)-*N*-(2-chloro-6-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine, and

N-(2-bromo-6-fluorophenyl)-4-(2-chloro-4-fluorophenyl)-1,3-dimethyl-1*H*-pyrazol-5-amine.

19. A fungicidal composition comprising: (1) a compound of any one of Claims 15 through 18; and (2) at least one additional component selected from the group consisting of surfactants, solid diluents and liquid diluents.

20. A method for protecting a plant or plant seed from diseases caused by fungal pathogens comprising applying a fungicidally effective amount of the compound of any one of Claims 15 through 18 to the plant or plant seed.

PIRAZOLES FUNGICIDAS Y SUS MEZCLAS

CAMPO DE LA INVENCIÓN

Esta invención se refiere a ciertos derivados de pirazol, sus *N*-óxidos y sales, y a mezclas y composiciones que comprenden los derivados de pirazol y los métodos para usar los derivados de pirazol y sus mezclas y composiciones como fungicidas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

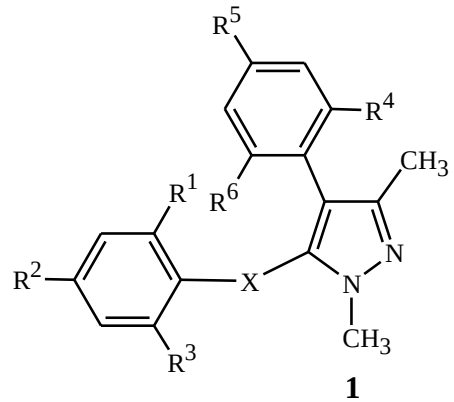
El control de las enfermedades de las plantas causadas por patógenos fúngicos de las plantas es extremadamente importante para alcanzar una alta eficacia de cultivos. El daño causado por las enfermedades de las plantas a cultivos ornamentales extensivos, frutales, vegetales y cerealeros puede reducir significativamente la productividad y, por lo tanto, generar mayores costos al consumidor. Las enfermedades de las plantas, además de ser, frecuentemente, sumamente destructivas, pueden ser difíciles de controlar y pueden desarrollar resistencia a los fungicidas comerciales. Existe un gran número de productos que están disponibles comercialmente para estos propósitos, pero persiste la necesidad de contar con nuevos compuestos fungicidas que sean más eficaces, de menor costo y toxicidad, más seguros para el medio ambiente o que tengan distintos sitios de acción. Además de la introducción de nuevos

fungicidas, las combinaciones de fungicidas se usan, comúnmente, para facilitar el control de la enfermedad, ampliar el espectro de control y retardar el desarrollo de resistencia. Además, ciertas combinaciones poco comunes de fungicidas demuestran un efecto mayor que el efecto aditivo (es decir, sinérgico) para proporcionar niveles de control de enfermedades de las plantas de importancia comercial. Se conoce en la técnica que las ventajas de las combinaciones de fungicidas particulares varían, dependiendo de factores tales como la especie particular de la planta y la enfermedad de la planta a tratar, y si las plantas se tratan antes o después del contagio con el patógeno fúngico de la planta. Por consiguiente, se necesitan nuevas combinaciones ventajosas para proporcionar una variedad de opciones para satisfacer mejor las necesidades de control de enfermedades de las plantas particulares. Actualmente, se han descubierto tales combinaciones. La patente núm. JP08208620 describe derivados de *N*-fenilpirazolilamina como insecticidas, herbicidas y fungicidas; sin embargo, los pirazoles fungicidas de la presente invención y sus mezclas no se describen en esta publicación.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

Esta invención se refiere a una composición fungicida (es decir, combinación) que comprende (a) por lo menos un compuesto

que se selecciona de los compuestos de la Fórmula **1** (que incluye todos los estereoisómeros), *N*-óxidos, y sales de estos:



1

en donde

X es CHOH, O o NH;

R^1 es halógeno o metilo;

R^2 es H, ciano, halógeno o alcoxi de C_1–C_2;

R^3 es H, halógeno o metilo;

R^4 es halógeno;

R^5 es H, ciano, halógeno o alcoxi de C_1–C_2; y

R^6 es H o halógeno; y

(b) por lo menos un compuesto fungicida adicional.

Esta invención se refiere, además, a una composición que comprende: (a) por lo menos un compuesto que se selecciona de los compuestos de la Fórmula **1** descrita anteriormente, *N*-óxidos, y sales de estos; y al menos un compuesto o agente para controlar plagas de invertebrados.

La presente invención se refiere, además, a una composición que comprende una de las composiciones anteriormente mencionadas, que comprende el componente (a) y al menos un componente adicional seleccionado del grupo que consiste en surfactantes, diluyentes sólidos y diluyentes líquidos.

La presente invención se refiere, además, a un método para controlar las enfermedades de las plantas causadas por patógenos fúngicos de las plantas; el método comprende aplicar a la planta o porción de esta, o a la semilla de la planta, una cantidad eficaz como fungicida de una de las composiciones anteriormente mencionadas.

El método mencionado anteriormente puede describirse, además, como un método para proteger una planta o la semilla de una planta contra enfermedades causadas por patógenos fúngicos; el método comprende aplicar una cantidad eficaz como fungicida de una de las composiciones mencionadas anteriormente a la planta (o partes de esta) o semilla de la planta (directamente o a través del ambiente (por ejemplo, el medio de crecimiento) de la planta o semilla de la planta).

Esta invención se refiere, además, a un compuesto de la Fórmula **1** descrito anteriormente, o un *N*-óxido o sal de estos. Esta invención se refiere, además, a una composición fungicida que comprende un compuesto de la Fórmula **1**, o un *N*-óxido o sal de estos, y al menos un componente adicional seleccionado del

grupo que consiste en surfactantes, diluyentes sólidos y diluyentes líquidos. Adicionalmente, esta invención se refiere, además, a un método para proteger una planta o la semilla de una planta contra enfermedades causadas por patógenos fúngicos; el método comprende aplicar una cantidad eficaz como fungicida de un compuesto de la Fórmula **1**, o un *N*-óxido o sal de estos, a la planta o semilla de la planta.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

Como se usa en la presente descripción, los términos “comprende”, “que comprende”, “incluye”, “que incluye”, “tiene”, “que tiene”, “contiene”, “que contiene”, “caracterizado por” o cualquier otra variación de estos, pretenden abarcar una inclusión no exclusiva sujeta a cualquier limitación explícitamente indicada. Por ejemplo, una composición, una mezcla, un proceso o método que comprenda una lista de elementos no se limita necesariamente solo a esos elementos, sino que puede incluir otros que no estén expresamente enumerados o sean inherentes a tal composición, mezcla, proceso o método.

La frase transicional “que consiste en” excluye cualquier elemento, etapa, o ingrediente no especificado. Si aparece en la reivindicación, esa frase cierra la reivindicación para incluir materiales diferentes a los que se mencionaron excepto por las impurezas asociadas a ellos. Cuando en una cláusula del cuerpo de la reivindicación aparece la frase “que consiste en”, en lugar de seguir al preámbulo inmediatamente, solo limita al elemento que se expone en esa cláusula; no se excluyen de la reivindicación otros elementos en su totalidad.

La frase transicional “que consiste esencialmente en” se usa para definir una composición o un método que incluye

materiales, etapas, características, componentes, o elementos, además de aquellos descritos literalmente, siempre que esos materiales, etapas, características, componentes, o elementos adicionales no afecten materialmente la(s) característica(s) básica(s) y novedosa(s) de la invención reivindicada. El término “consistente esencialmente de” ocupa un punto medio entre “que comprende” y “que consiste en”.

En donde los solicitantes han definido una invención o una porción de esta con un término abierto, tal como “que comprende”, se debe comprender fácilmente que (a menos que se declare de cualquier otra forma) se debe interpretar que la descripción describe, además, tal invención con el uso de los términos “que consiste prácticamente de” o “que consiste en”.

Además, a menos que se especifique expresamente en contrario, la disyunción se relaciona con un “o” incluyente y no con un “o” excluyente. Por ejemplo, una condición A o B se satisface mediante cualquiera de los siguientes criterios: A es verdadero (o actual) y B es falso (o no actual), A es falso (o no actual) y B es verdadero (o actual), y tanto A como B son verdaderos (o actuales).

Además, los artículos indefinidos “un(a)” y “unos(as)” que preceden a un elemento o componente de la invención están previstos para ser no restrictivos con respecto a la cantidad de instancias (es decir, ocurrencias) del elemento

o componente. Por consiguiente, “un(a)” o “unos(as)” deben interpretarse para incluir uno o por lo menos uno, y la forma singular de la palabra del elemento o componente también incluye el plural, a menos que el número obviamente implique que es singular.

Como se usa en la presente descripción y en las reivindicaciones, el término “planta” incluye miembros del Reino Plantae, particularmente, plantas de semillas (Spermatopsida) en todas las etapas de la vida, que incluyen plantas jóvenes (por ejemplo, semillas germinantes que desarrollan en plántulas) y etapas maduras reproductivas (por ejemplo, plantas que producen flores y semillas). Las porciones de las plantas incluyen miembros geotrópicos que crecen, típicamente, de la superficie del medio de crecimiento (por ejemplo, suelo), tales como raíces, tubérculos, bulbos y cormos y, además, miembros que crecen por encima del medio de crecimiento, tales como follaje (que incluye tallos y hojas), flores, frutos y semillas.

Tal como se usa en la presente descripción, el término “plántula”, usado solo o en una combinación de palabras, significa una planta joven que se está desarrollando a partir del embrión de una semilla.

En las indicaciones anteriores, el término “alcoxi” incluye, por ejemplo, metoxi y etoxi. El término “halógeno” incluye flúor, cloro, bromo o yodo.

La cantidad total de átomos de carbono en un grupo sustituyente se indica con el prefijo “C_i–C_j”, en donde i y j son números del 1 al 2.

Los compuestos relevantes para las composiciones y métodos de esta invención pueden existir como uno o más estereoisómeros. Los diversos estereoisómeros incluyen isómeros enantiómeros, diastereómeros, atropisómeros y geométricos. Una persona con experiencia en la técnica comprenderá que un estereoisómero puede ser más activo o puede exhibir efectos beneficiosos cuando está enriquecido con respecto al (a los) otro(s) estereoisómero(s) o cuando está separado del (de los) otro(s) estereoisómero(s). Además, el experimentado en la técnica sabrá cómo separar, enriquecer o preparar selectivamente tales estereoisómeros. Los compuestos en las composiciones de esta invención pueden estar presentes como una mezcla de estereoisómeros, como estereoisómeros individuales o como una forma ópticamente activa.

Los métodos de síntesis para la preparación de *N*-óxidos de heterociclos, tales como pirazoles, son conocidos por las personas con experiencia en la técnica, que incluyen la oxidación de heterociclos con peroxiácidos, tales como ácido

peracético y ácido *m*-cloroperbenzoico (MCPBA, por sus siglas en inglés), peróxido de hidrógeno, hidroperóxidos de alquilo, tales como hidroperóxido de *t*-butilo, perborato de sodio, y dioxiranos, tales como el dimetildioxirano. Estos métodos para la preparación de *N*-óxidos han sido descritos y analizados extensamente en la literatura. Véanse, por ejemplo: T. L. Gilchrist en *Comprehensive Organic Synthesis*, vol. 7, págs. 748–750, S. V. Ley, Ed., Pergamon Press; M. Tisler y B. Stanovnik en *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, vol. 3, págs. 18–20, A. J. Boulton y A. McKillop, Eds., Pergamon Press; M. R. Grimmett y B. R. T. Keene en *Advances in Heterocyclic Chemistry*, vol. 43, págs. 149–161, A. R. Katritzky, Ed., Academic Press; M. Tisler y B. Stanovnik en *Advances in Heterocyclic Chemistry*, vol. 9, págs. 285–291, A. R. Katritzky y A. J. Boulton, Eds., Academic Press; y G. W. H. Cheeseman y E. S. G. Werstiuk en *Advances in Heterocyclic Chemistry*, vol. 22, págs. 390–392, A. R. Katritzky y A. J. Boulton, Eds., Academic Press.

Las personas con experiencia en la técnica reconocen que dado que en el medio ambiente y en condiciones fisiológicas las sales de los compuestos químicos están en equilibrio con sus correspondientes formas que no son sales, las sales comparten la utilidad biológica de las formas que no son sales. Así, una amplia variedad de sales de los compuestos de la Fórmula **1**, por separado y en mezclas, son útiles para

controlar las enfermedades de las plantas causadas por patógenos fúngicos de las plantas (es decir, adecuadas desde un punto de vista agrícola). Las sales de los compuestos de la Fórmula **1** incluyen sales ácidas de adición con ácidos orgánicos e inorgánicos, tales como ácidos bromhídrico, clorhídrico, nítrico, fosfórico, sulfúrico, acético, butírico, fumárico, láctico, maleico, malónico, oxálico, propiónico, salicílico, tartárico, 4-toluenosulfónico o valérico. En consecuencia, la presente invención se refiere a mezclas de compuestos que se seleccionan de la Fórmula **1**, *N*-óxidos y sales adecuadas desde un punto de vista agrícola de estos.

Los compuestos seleccionados de la Fórmula **1**, estereoisómeros, tautómeros, *N*-óxidos, y las sales de estos existen, típicamente, en más de una forma y, por lo tanto, la Fórmula **1** incluye todas las formas cristalinas y no cristalinas de los compuestos que la Fórmula **1** representa. Las formas no cristalinas incluyen modalidades sólidas como ceras y gomas, así como también modalidades líquidas como soluciones y fusiones. Las formas cristalinas incluyen modalidades que representan, esencialmente, un tipo de cristal único, y modalidades que representan un mezcla de polimorfos (es decir, tipos cristalinos diferentes). El término “polimorfo” se refiere a una forma cristalina particular de un compuesto químico que puede cristalizarse en diferentes formas cristalinas, y estas formas poseen

diferentes arreglos y/o configuraciones de las moléculas en la red cristalina. Aunque los polimorfos pueden tener la misma composición química, pueden diferir, además, en la composición debido a la presencia o ausencia de agua cocristalizada u otras moléculas, que pueden estar unidas débil o fuertemente en la red cristalina. Los polimorfos pueden diferir en las propiedades químicas, físicas y biológicas según la forma del cristal, la densidad, la dureza, el color, la estabilidad química, el punto de fusión, la higroscopicidad, la suspensibilidad, la velocidad de disolución y la disponibilidad biológica. Una persona con experiencia en la técnica comprenderá que un polimorfo de un compuesto representado por la Fórmula **1** puede exhibir efectos benéficos (por ejemplo, conveniencia de preparación de formulaciones útiles, rendimiento biológico mejorado) con respecto a otro polimorfo o una mezcla de polimorfos del mismo compuesto representado por la Fórmula **1**. La preparación y el aislamiento de un polimorfo particular de un compuesto representado por la Fórmula **1** puede lograrse por métodos conocidos para los experimentados en la técnica y que incluyen, por ejemplo, cristalización mediante el uso selectivo de solventes y temperaturas.

Como se describe en la Breve descripción de la invención, un aspecto de la presente invención está dirigido a una composición que comprende (a) al menos un compuesto que se

selecciona de la Fórmula **1**, *N*-óxidos, y sales de estos, con (b) al menos un compuesto fungicida adicional. Más particularmente, el Componente (b) se selecciona del grupo que consiste en:

(b1) fungicidas de metil benzimidazol carbamato (MBC);

(b2) fungicidas de dicarboxamida;

(b3) fungicidas inhibidores de desmetilación (DMI);

(b4) fungicidas de fenilamida;

(b5) fungicidas de amina/morfolina;

(b6) fungicidas inhibidores de la biosíntesis de fosfolípidos;

(b7) fungicidas de carboxamida;

(b8) fungicidas de hidroxi(2-amino-)pirimidina;

(b9) fungicidas de anilinopirimidina;

(b10) fungicidas de *N*-fenil carbamato;

(b11) fungicidas inhibidores externos de la quinona (QoI);

(b12) fungicidas de fenilpirrol;

(b13) fungicidas de quinolina;

(b14) fungicidas inhibidores de la peroxidación de lípidos;

(b15) fungicidas inhibidores de la biosíntesis de melanina-reductasa (MBI-R);

(b16) fungicidas inhibidores de la biosíntesis de melanina-dehidratasa (MBI-D);

(b17) fungicidas de hidroxianilida;

(b18) fungicidas inhibidores de la escualeno epoxidasa;

(b19) fungicidas de polioxina;

(b20) fungicidas de fenilurea;

(b21) fungicidas inhibidores internos de la quinona (QiI);

(b22) fungicidas de benzamida;

(b23) fungicidas antibióticos de ácido enopiranurónico;

(b24) fungicidas antibióticos de hexopiranosilo;

(b25) antibióticos de glucopiranosilo: que afectan la síntesis de proteínas;

(b26) antibióticos de glucopiranosilo: que afectan la biosíntesis de trehalasa e inositol;

(b27) fungicidas de cianoacetamidaoxima;

(b28) fungicidas de carbamato;

(b29) fungicidas desacopladores de la fosforilación oxidativa;

(b30) fungicidas de organo estaño;

(b31) fungicidas de ácido carboxílico;

(b32) fungicidas heteroaromáticos;

(b33) fungicidas de fosfonato;

(b34) fungicidas de ácido ftalámico;

(b35) fungicidas de benzotriazina;

(b36) fungicidas de benceno-sulfonamida;

(b37) fungicidas de piridazinona;

(b38) fungicidas de tiofeno-carboxamida;

(b39) fungicidas de pirimidinamida;

(b40) fungicidas de amida de ácido carboxílico (CAA);

(b41) fungicidas antibióticos de tetraciclina;

(b42) fungicidas de tiocarbamato;

(b43) fungicidas de benzamida;

(b44) fungicidas de inducción de defensa de la planta huésped;

(b45) fungicidas de actividad de contacto en múltiples sitios;

(b46) fungicidas que no sean fungicidas del componente (a) y componentes (b1) a (b45); y

sales de los compuestos (b1) a (b46).

Destacan las modalidades en donde el componente (b) comprende al menos un compuesto fungicida de cada uno de los dos grupos diferentes seleccionados de (b1) a (b46).

Los “Fungicidas de metil benzimidazol carbamato (MBC)” (código 1 del FRAC (Fungicide Resistance Action Committee - Comité de Acción para la Resistencia a Fungicidas)) inhiben la mitosis al unirse a la β-tubulina durante el ensamblaje de los microtúbulos. La inhibición del ensamblaje de los microtúbulos puede interrumpir la división celular, el

transporte dentro de la célula y la estructura celular. Los fungicidas de metil bencimidazol carbamato incluyen fungicidas de bencimidazol y tiofanato. Los bencimidazoles incluyen benomilo, carbendazim, fuberidazol y tiabendazol. Los tiofanatos incluyen tiofanato y tiofanato-metilo.

Los “fungicidas de dicarboximida (b2)” (código 2 del FRAC) se proponen para inhibir una peroxidación de lípidos en hongos mediante la interferencia con NADH citocromo C reductasa. Los ejemplos incluyen clozolinato, iprodiona, procimidona y vinclozolin.

Los “fungicidas inhibidores de la desmetilación (DMI) (b3)” (Código 3 del FRAC) inhiben la C14 desmetilasa que desempeña un papel en la producción de esteroles. Los esteroles, tales como ergosterol, son necesarios para la función y estructura de las membranas, lo que los hace esenciales para el desarrollo de las paredes de las células funcionales. Por lo tanto, la exposición a estos fungicidas resulta en el crecimiento anormal y, eventualmente, la muerte de los hongos sensibles. Los fungicidas DMI se dividen en varias clases químicas: azoles (que incluyen triazoles e imidazoles), pirimidinas, piperazinas y piridinas. Los triazoles incluyen azaconazol, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, difenoconazol, diniconazol (que incluye diniconazol-M), epoxiconazol, etaconazol,

fenbuconazol, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanilo, penconazol, propiconazol, protioconazol, quinconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefon, triadimenol, triticonazol y uniconazol. Los imidazoles incluyen clotrimazol, econazol, imazalil, isoconazol, miconazol, oxpoconazol, procloraz, pefurazoato y triflumizol. Las pirimidinas incluyen fenarimol, nuarimol y triarimol. Las piperacinas incluyen triforina. Las piridinas incluyen butiobato y pirifenox. Las investigaciones bioquímicas han demostrado que todos los fungicidas mencionados anteriormente son fungicidas DMI como lo describe K. H. Kuck y col. en *Modern Selective Fungicides – Properties, Applications and Mechanisms of Action*, H. Lyr (Ed.), Gustav Fischer Verlag: Nueva York, 1995, 205–258.

Los “fungicidas de fenilamida (b4)” (código 4 del FRAC) son inhibidores específicos de ARN polimerasa en hongos Oomycete. Los hongos sensibles expuestos a estos fungicidas muestran una capacidad reducida para incorporar uridina en el ARNr. La exposición a esta clase de fungicidas evita el crecimiento y desarrollo en hongos sensibles. Los fungicidas de fenilamida incluyen fungicidas acilalanina, oxazolidinona y butirolactona. Las acilalaninas incluyen benalaxil, benalaxil-M, furalaxil, metalaxil, metalaxil-M (conocido

además como mefenoxam). Las oxazolidinonas incluyen oxadixil. Las butirolactonas incluyen ofurace.

Los “fungicidas de amina/morfolina (b5)” (código 5 del FRAC) inhiben dos sitios destino dentro de la ruta biosintética del esterol, $\Delta^8 \rightarrow \Delta^7$ isomerasa y Δ^{14} reductasa. Los esteroles, tales como ergosterol, son necesarios para la función y estructura de las membranas, lo que los hace esenciales para el desarrollo de las paredes de las células funcionales. Por lo tanto, la exposición a estos fungicidas produce el crecimiento anormal y, finalmente, la muerte de los hongos sensibles. Los fungicidas de amina/morfolina (conocidos, además, como inhibidores de la biosíntesis de esteroles no DMI) incluyen los fungicidas de morfolina, piperidina y espirocetalamina. Las morfolinas incluyen aldimorf, dodemorf, fenpropimorf, tridemorf y trimorfamida. Las piperidinas incluyen fenpropidina y piperalina. Las espirocetalaminas incluyen espiroxamina.

Los “fungicidas inhibidores de la biosíntesis de fosfolípidos (b6)” (código 6 del FRAC) inhiben el crecimiento de hongos al afectar la biosíntesis de fosfolípidos. Los fungicidas de biosíntesis de fosfolípidos incluyen fungicidas de fosforotiolato y ditiolano. Los fosforotiolatos incluyen edifenfos, iprobenfos y pirazofos. Los ditiolanos incluyen isoprotiolano.

Los “fungicidas de carboxamida (b7)” (código 7 del FRAC) inhiben el Complejo II (succinato deshidrogenasa) de la respiración fúngica mediante la interrupción de una enzima clave en el ciclo de Krebs (ciclo del ATC), denominada succinato deshidrogenasa. La inhibición de la respiración evita que el hongo produzca ATP y, por lo tanto, inhibe el crecimiento y la reproducción. Los fungicidas de carboxamida incluyen benzamida, furan carboxamida, oxatiin carboxamida, tiazol carboxamida, pirazol carboxamida y piridin carboxamida. Las benzamidas incluyen benodanilo, flutolanil y mepronil. Las furan carboxamidas incluyen fenfuram. Las oxatiin carboxamidas incluyen carboxin y oxicarboxin. Las tiazol carboxamidas incluyen tifluzamida. Las pirazol carboxamidas incluyen bixafeno, furametpir, isopirazam, fluxapiroxad, pentiopirad, sedaxano (*N*-[2-(1*S*,2*R*)-[1,1'-bicicloprop il]-2-ilfenil]-3-(difluorometil)-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxamida) y penflufeno (*N*-[2-(1,3-dimetilbutil)fenil]-5-fluoro-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-4-carboxamida) (publicación de patente PCT núm. WO 2003/010149). Las piridina carboxamidas incluyen boscalid.

Los “fungicidas de hidroxi(2-amino-)pirimidina (b8)” (código 8 del FRAC) inhiben la síntesis de ácido nucleico al interferir con la adenosina deaminasa. Los ejemplos incluyen bupirimato, dimetirimol y etirimol.

Los “fungicidas de anilinopirimidina (b9)” (código 9 del FRAC) se proponen para inhibir la biosíntesis de la metionina del aminoácido y para interrumpir la secreción de enzimas hidrolíticas que producen la lisis de las células de las plantas durante la infección. Los ejemplos incluyen ciprodinilo, mepanipirim y pirimetanil.

Los “fungicidas de *N*-fenil carbamato (b10)” (código 10 del FRAC) inhiben la mitosis al unirse a la β-tubulina y al interrumpir el ensamblaje de los microtúbulos. La inhibición del ensamblaje de los microtúbulos puede interrumpir la división celular, el transporte dentro de la célula y la estructura celular. Los ejemplos incluyen dietofencarb.

Los “fungicidas inhibidores externos de la quinona (QoI) (b11)” (código 11 del FRAC) inhiben la respiración mitocondrial del Complejo III en hongos al afectar la ubiquinol oxidasa. La oxidación del ubiquinol se bloquea en el sitio “externo de la quinona” (Q_o) del complejo citocromo bc_1, el cual se ubica en la membrana mitocondrial interior de los hongos. La inhibición de la respiración mitocondrial evita el crecimiento y el desarrollo normal de los hongos. Los fungicidas inhibidores externos de la quinona incluyen fungicidas de metoxiacrilato, metoxicarbamato, oximinoacetato, oximinoacetamida y dihidrodioxazina (colectivamente conocidos como fungicidas de estrobilurina), y fungicidas de oxazolidindiona, imidazolinona

y bencilcarbamato. Los metoxiacrilatos incluyen azoxistrobina, enestroburina (SYP-Z071) y picoxistrobina. Los metoxicarbamatos incluyen piraclostrobina y pirametostrobina. Los oximinoacetatos incluyen cresoxim-metilo, piraoxistrobina y trifloxistrobina. Las oximinoacetamidas incluyen dimoxistrobina, metominostrobina, orisastrobina y α-(metoxiimino)-*N*-metil-2-[[[1-[3-(trifluorometil)fenil]etoxi]imino]metil]bencenoacetamida. Las dihidrodioxazinas incluyen fluoxastrobina. Las oxazolidinadionas incluyen famoxadona. Las imidazolinonas incluyen fenamidona. Los bencilcarbamatos incluyen piribencarb.

Los “fungicidas de fenilpirrol (b12)” (código 12 del FRAC) inhiben una proteína MAP quinasa asociada con la transducción de señal osmótica en los hongos. El fenpiclonil y el fludioxonil son ejemplos de esta clase de fungicidas.

Los “fungicidas de quinolina (b13)” (código 13 del FRAC) se proponen para inhibir la transducción de señales al afectar las proteínas G en la señalización temprana de células. Se ha demostrado que interfieren con la germinación y/o formación del apresorio en los hongos que causan las enfermedades del oídio. El quinoxifeno es un ejemplo de esta clase de fungicidas.

Los “fungicidas inhibidores de la peroxidación de lípidos (b14)” (código 14 del FRAC) se proponen para inhibir la peroxidación de lípidos, la cual afecta la síntesis de las

membranas en los hongos. Los miembros de esta clase, tales como etridiazol, podrían afectar otros procesos biológicos, tales como la respiración y la biosíntesis de la melanina. Los fungicidas inhibidores de la peroxidación de lípidos incluyen fungicidas de carbono aromático y 1,2,4-tiadiazol. Los carbonos aromáticos incluyen bifenilo, cloroneb, dicloran, quintoceno, tecnaceno y metil tolcoflos. Los fungicidas 1,2,4-tiadiazoles incluyen etridiazol.

Los fungicidas “inhibidores de la biosíntesis de melanina-reductasa (MBI-R) (b15)” (código 16.1 del FRAC) inhiben la etapa de reducción del naftal en la biosíntesis de melanina. La melanina se requiere para la infección de plantas huéspedes por algunos hongos. Los fungicidas inhibidores de la biosíntesis de melanina-reductasa incluyen fungicidas de isobenzofuranona, pirroloquinolinona y triazolobenzotiazol. Las isobenzofuranonas incluyen ftalida. Las pirroloquinolinonas incluyen piroquilona. Los triazolobenzotiazoles incluyen triciclazol.

Los “fungicidas inhibidores de la biosíntesis de melanina-deshidratasa (MBI-D) (b16)” (código 16.2 del FRAC) inhiben la escitalona deshidratasa en la biosíntesis de melanina. La melanina se requiere para la infección de plantas huéspedes por algunos hongos. Los fungicidas inhibidores de la biosíntesis de melanina-deshidratasa

incluyen fungicidas de ciclopropanocarboxamida, carboxamida y propionamida. Las ciclopropanocarboxamidas incluyen carpropamida. Las carboxamidas incluyen diclocimet. Las propionamidas incluyen fenoxanil.

Los “fungicidas de hidroxianilida (b17)” (código 17 del FRAC) inhiben la C4-demetilasa la cual cumple una función en la producción de esteroles. Los ejemplos incluyen fenhexamida.

Los “fungicidas inhibidores de la escualeno-epoxidasa (b18)” (código 18 del FRAC) inhiben la escualeno-epoxidasa en la ruta de biosíntesis de ergosterol. Los esteroles, tales como ergosterol, son necesarios para la función y estructura de las membranas, lo que los hace esenciales para el desarrollo de las paredes funcionales de las células. Por lo tanto, la exposición a estos fungicidas resulta en el crecimiento anormal y, eventualmente, la muerte de los hongos sensibles. Los fungicidas inhibidores de la escualeno-epoxidasa incluyen fungicidas de tiocarbamato y alilamina. Los tiocarbamatos incluyen piributicarb. Las alilaminas incluyen naftifina y terbinafina.

Los “fungicidas de polioxina (b19)” (código 19 del FRAC) inhiben la sintasa de la quitina. Los ejemplos incluyen polioxina.

Los “fungicidas de fenilurea (b20)” (código 20 del FRAC) se proponen para afectar la división celular. Los ejemplos incluyen pencicuron.

Los “fungicidas inhibidores internos de la quinona (QiI) (b21)” (código 21 del FRAC) inhiben la respiración mitocondrial del Complejo III en hongos al afectar la ubiquinol reductasa. La reducción del ubiquinol se bloquea en el sitio “interno de la quinona” (Q_i) del complejo citocromo bc_1, el cual se ubica en la membrana mitocondrial interior de los hongos. La inhibición de la respiración mitocondrial evita el crecimiento y el desarrollo normal de los hongos. Los fungicidas inhibidores internos de la quinona incluyen fungicidas de cianoimidazol y sulfamoiltriazol. Los cianoimidazoles incluyen ciazofamida. Los sulfamoiltriazoles incluyen amisulbrom.

Los “fungicidas de benzamida (b22)” (código 22 del FRAC) inhiben la mitosis al unirse a β-tubulina y al interrumpir el ensamblaje de los microtúbulos. La inhibición del ensamblaje de los microtúbulos puede interrumpir la división celular, el transporte dentro de la célula y la estructura celular. Los ejemplos incluyen zoxamida.

Los “fungicidas antibióticos de ácido enopiranurónico (b23)” (código 23 del FRAC) inhiben el crecimiento de los hongos al afectar la biosíntesis de proteínas. Los ejemplos incluyen blasticidina-S.

Los “fungicidas antibióticos de hexopiranosilo (b24)” (código 24 del FRAC) inhiben el crecimiento de los hongos al afectar la biosíntesis de proteínas. Los ejemplos incluyen kasugamicina.

Los “antibióticos de glucopiranosilo: fungicidas que afectan la síntesis de proteínas (b25)” (código 25 del FRAC) inhiben el crecimiento de los hongos al afectar la biosíntesis de proteínas. Los ejemplos incluyen estreptomicina.

Los “antibióticos de glucopiranosilo: fungicidas de biosíntesis de inositol y trehalasa (b26)” (código 26 del FRAC) inhiben la trehalasa en la ruta de biosíntesis del inositol. Los ejemplos incluyen validamicina.

Los “fungicidas de cianoacetamidaoxima (b27)” (código 27 del FRAC) incluyen cimoxanil.

Los “fungicidas de carbamato (b28)” (código 28 del FRAC) se consideran inhibidores multisitio del crecimiento fúngico. Se proponen para interferir con la síntesis de ácidos grasos en las membranas celulares, la cual, después, interrumpe la permeabilidad de la membrana celular. Los ejemplos de esta clase de fungicidas incluyen propamacarb, yodocarb y protiocarb.

Los “fungicidas de desacoplamiento de la fosforilación oxidativa (b29)” (código 29 del FRAC) inhiben la respiración fúngica al desacoplar la fosforilación oxidativa. La

inhibición de la respiración evita el crecimiento y el desarrollo normal de los hongos. Esta clase incluye 2,6-dinitroanilinas, tales como fluazinam, pirimidonahidrazonas, tales como ferimzona, y dinitrofenilo crotonatos, tales como dinocap, meptildinocap y binapacril.

Los “fungicidas organo estánicos (b30)” (código 30 del FRAC) inhiben la adenosina trifosfato (ATP) sintasa en la ruta de fosforilación oxidativa. Los ejemplos incluyen acetato de fentina, cloruro de fentina e hidróxido de fentina.

Los “fungicidas de ácido carboxílico (b31)” (código 31 del FRAC) inhiben el crecimiento de los hongos al afectar la topoisomerasa tipo II (girasa) del ácido desoxirribonucleico (ADN). Los ejemplos incluyen ácido oxolínico.

Los “fungicidas heteroaromáticos (b32)” (código 32 del FRAC) se proponen para afectar la síntesis de ADN/ácido ribonucleico (ARN). Los fungicidas heteroaromáticos incluyen fungicidas de isoxazol e isotiazolona. Los isoxazoles incluyen himexazol, y las isotiazolonas incluyen octilinona.

Los “fungicidas de fosfonato (b33)” (código 33 del FRAC) incluyen ácido fosforoso y sus varias sales, que incluyen fosetil-aluminio.

Los “fungicidas de ácido ftalámico (b34)” (código 34 del FRAC) incluyen tecloftalam.

Los “fungicidas de benzotriazina (b35)” (código 35 del FRAC) incluyen triazóxido.

Los “fungicidas de benceno-sulfonamida (b36)” (código 36 del FRAC) incluyen flusulfamida.

Los “fungicidas de piridazinona (b37)” (código 37 del FRAC) incluyen diclomezina.

Los “fungicidas de tiofeno-carboxamida (b38)” (código 38 del FRAC) se proponen para afectar la producción de ATP. Los ejemplos incluyen siltiofam.

Los “fungicidas de pirimidinamida (b39)” (código 39 del FRAC) inhiben el crecimiento de los hongos al afectar la biosíntesis de fosfolípidos e incluyen diflumetorim.

Los “fungicidas de amida de ácido carboxílico (CAA) (b40)” (código 40 del FRAC) se proponen para inhibir la biosíntesis de fosfolípidos y la deposición de las paredes celulares. La inhibición de estos procesos evita el crecimiento y llevan a la muerte del hongo objetivo. Los fungicidas de amidas del ácido carboxílico incluyen fungicidas de amidas del ácido cinámico, amidas del ácido mandélico y valinamida carbamato. Las amidas del ácido cinámico incluyen dimetomorf y flumorf. Los valinamida carbamatos incluyen bentiavalicarb, bentiavalicarb-isopropilo, iprovalicarb y valifenalato (valifenal). Las amidas del ácido mandélico incluyen mandipropamid, *N*-[2-[4-

[[3-(4-clorofenil)-2-propin-1-il]oxi]-3-metoxifenil]etil]-3-metil-2-[(metilsulfonil)amino]butanamida y *N*-[2-[4-[[3-(4-clorofenil)-2-propin-1-il]oxi]-3-metoxifenil]etil]-3-metil-2-[(etilsulfonil)amino]butanamida.

Los "fungicidas antibióticos de tetraciclina (b41)" (código 41 del FRAC) inhiben el crecimiento de los hongos al afectar la nicotinamida adenina dinucleótido (NADH) oxidoreductasa complejo 1. Los ejemplos incluyen oxitetraciclina.

Los "fungicidas de tiocarbamato (b42)" (código 42 del FRAC) incluyen metasulfocarb.

Los "fungicidas de benzamida (b43)" (código 43 del FRAC) inhiben el crecimiento de los hongos por deslocalización de proteínas similares a la espectrina. Los ejemplos incluyen fungicidas de acilpicolidas, tales como fluopicolida y fluopiram.

Los "fungicidas de inducción de defensa de la planta huésped (b44)" (código P del FRAC) inducen los mecanismos de defensa de la planta huésped. Los fungicidas inductores de la defensa de la planta huésped incluyen fungicidas de benzotiadiazol, bencisotiazol y tiadiazol-carboxamida. Los benzotiadiazoles incluyen acibenzolar-*S*-metilo. Los bencisotiazoles incluyen probenazol. Los tiadiazol-carboxamidas incluyen tiadinil e isotianil.

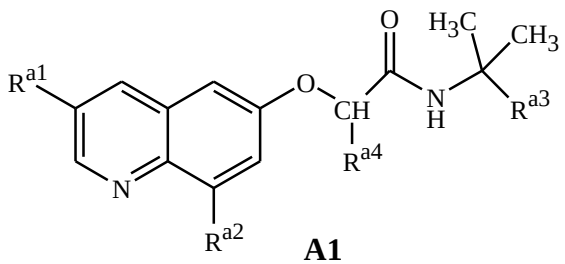
Los “fungicidas de contacto multisitio (b45)” inhiben el crecimiento fúngico a través de múltiples sitios de acción y tienen actividad preventiva/de contacto. Esta clase de fungicidas incluye: “fungicidas de cobre (b45.1) (código M1 del FRAC)”, “fungicidas de azufre (b45.2) (código M2 del FRAC)”, “fungicidas de ditiocarbamato (b45.3) (código M3 del FRAC)”, “fungicidas de ftalimida (b45.4) (código M4 del FRAC)”, “fungicidas de cloronitrilo (b45.5) (código M5 del FRAC)”, “fungicidas de sulfamida (b45.6) (código M6 del FRAC)”, “fungicidas de guanidina (b45.7) (código M7 del FRAC)” “fungicidas de triazina (b45.8) (código M8 del FRAC)” y “fungicidas de quinona (b45.9) (código M9 del FRAC)”. Los “fungicidas de cobre” son compuestos inorgánicos que contienen cobre, típicamente, en el estado de oxidación del cobre(II); Los ejemplos incluyen oxicloruro de cobre, sulfato de cobre e hidróxido de cobre, que incluyen las composiciones tales como caldo bordelés (sulfato de cobre tribásico). “Los “fungicidas de azufre” son sustancias químicas inorgánicas que contienen anillos o cadenas de átomos de azufre; Los ejemplos incluyen azufre elemental. Los “fungicidas de ditiocarbamato” contienen una entidad molecular de ditiocarbamato; Los ejemplos incluyen mancozeb, metiram, propineb, ferbam, maneb, tiram, zineb y ziram. Los “fungicidas de ftalimida” contienen una entidad molecular de

ftalimida; Los ejemplos incluyen folpet, captán y captafol. Los “fungicidas de cloronitrilo” contienen un anillo aromático sustituido con cloro y ciano; los ejemplos incluyen clorotalonilo. Los “fungicidas de sulfamida” incluyen diclofluanida y tolilfluanida. Los “fungicidas de guanidina” incluyen dodina, guazatina e iminoctadina. Los “fungicidas de triazina” incluyen anilazina. Los “fungicidas de quinona” incluyen ditianona.

“Los fungicidas distintos a los fungicidas del componente (a) y los componentes (b1) a (b45); (b46)” incluyen ciertos fungicidas cuyo modo de acción puede ser desconocido. Estos incluyen: (b46.1) “fungicidas de tiazol carboxamida” (código U5 del FRAC), (b46.2) “fungicidas de fenil-acetamida” (código U6 del FRAC), (b46.3) “fungicidas de quinazolinona” (código U7 del FRAC), (b46.4) “fungicidas de benzofenona” (código U8 del FRAC) y (b46.5) “fungicidas de triazolpirimidilamina” (código 45 del FRAC). Las tiazol carboxamidas incluyen etaboxam. Las fenil-acetamidas incluyen ciflufenamida y *N*-[[(ciclopropilmetoxi)amino][6-(difluorometoxi)-2,3-difluorofenil]-metilen]bencenoacetamida. Las quinazolinonas incluyen proquinazid y 2-butoxi-6-yodo-3-propil-*H*-1-benzopiran-4-ona. Las benzofenonas incluyen metrafenona y piriofenona. Las triazolpirimidilaminas incluyen ametoctradina, y se cree que inhiben la respiración

en el Complejo III mitocondrial, al unirse a un sitio no elucidado en ubiquinona-citocromo bc1 reductasa. La clase (b46) incluye, además, betoxacina, neo-asozina (metanoarsonato férrico), fenpirazamina, pirrolnitrina, quinometionato, tebufloquina, 2-[[2-fluoro-5-(trifluorometil)fenil]tio]-2-[3-(2-metoxifenil)-2-tiazolidinilideno]acetonitrilo, 3-[5-(4-clorofenil)-2,3-dimetil-3-isoxazolidinil]piridina, 4-fluorofenil *N*-[1-[[[1-(4-cianofenil)etil]sulfonil]metil]propil]carbamato, 5-cloro-6-(2,4,6-trifluorofenil)-7-(4-metilpiperidin-1-il)[1,2,4]triazol[1,5-*a*]pirimidina, *N*-(4-cloro-2-nitrofenil)-*N*-etil-4-metilbencenosulfonamida, *N*'-[4-[4-cloro-3-(trifluorometil)fenoxi]-2,5-dimetilfenil]-*N*-etil-*N*-metilmetanimidamida y 1-[(2-propeniltio)carbonil]-2-(1-metiletil)-4-(2-metilfenil)-5-amino-1*H*-pirazol-3-ona.

"Los fungicidas distintos a los fungicidas del componente (a) y los componentes (b1) a (b45); (b46)" también incluyen (b46.5) compuestos de 6-quinoliniloxiacetamida de la Fórmula **A1** y sales de estos



A1

en donde

R^{a1} es halógeno, alcoxi de C_1–C_4 o alquinilo de C_1–C_4;

R^{a2} es H, halógeno o alquilo de C_1–C_4;

R^{a3} es alquilo de C_1–C_{12}, haloalquilo de C_1–C_{12}, alcoxi de C_1–C_{12}, alcoxialquilo de C_2–C_{12}, alquenilo de C_2–C_{12}, alquinilo de C_2–C_{12}, alcoxialquenilo de C_4–C_{12}, alcoxialquinilo de C_4–C_{12}, alquiltio de C_1–C_{12} o alquiltioalquilo de C_2–C_{12};

R^{a4} es metilo o Y^{a1}-R^{a5};

R^{a5} es alquilo de C_1–C_2; y

Y^{a1} es CH_2, O o S.

Generalmente, se conocen los compuestos de la Fórmula **A1**, su uso como fungicidas y los métodos de preparación; ver, por ejemplo, las publicaciones de patentes PCT núm. WO 2004/047538, WO 2004/108663, WO 2006/058699, WO 2006/058700, WO 2008/110355, WO 2009/030469, WO 2009/049716 y WO 2009/087098. Los ejemplos de compuestos de la Fórmula **A1** incluyen: 2-[(3-bromo-6-quinolinil)oxi]-*N*-(1,1-dimetil-2-butin-1-il)-2-(metiltio)acetamida, 2-[(3-etinil-6-quinolinil)oxi]-*N*-[1-(hidroximetil)-1-metil-2-propin-1-il]-2-(metiltio)acetamida, *N*-(1,1-dimetil-2-butin-1-il)-2-[(3-etinil-6-quinolinil)oxi]-2-(metiltio)acetamida, 2-[(3-bromo-8-metil-6-quinolinil)oxi]-*N*-(1,1-dimetil-2-propin-1-il)-2-(metiltio)acetamida y 2-[(3-bromo-6-quinolinil)oxi]-*N*-(1,1-dimetiletil)butanamida.

"Los fungicidas distintos a los fungicidas del componente (a) y los componentes (b1) a (b45); (b46)" incluye, además, (b46.6) *N'*-[4-[[3-[(4-clorofenil)metil]-1,2,4-tiadiazol-5-il]oxi]-2,5-dimetilfenil]-*N*-etil-*N*-metilmetanimidamida, que se cree que inhibe la C24-metil transferasa que participa en la biosíntesis de los esteroles.

En las modalidades de la presente invención, que incluyen las que se describen más adelante, la referencia a la Fórmula **1** incluye *N*-óxidos y sales de estos, a menos que se indique de otra manera, y la referencia a "un compuesto de la Fórmula **1**" incluye las definiciones de los sustituyentes que se especifican en la Breve descripción de la invención, a menos que se defina en las Modalidades.

Modalidad 1. La composición que comprende los componentes (a) y (b) que se describe en la Breve descripción de la invención, en donde en la Fórmula **1**, X es CHOH o NH.

Modalidad 2. La composición de la Modalidad 1, en donde X es CHOH.

Modalidad 3. La composición de la Modalidad 2, en donde X es NH.

Modalidad 4. La composición que comprende los componentes (a) y (b) que se describe en la Breve descripción de la invención, o cualquiera de las Modalidades 1 a 3, en donde en la Fórmula **1**, R^1 es halógeno.

Modalidad 5. La composición de la Modalidad 4, en donde R^1 es F, Cl o Br.

Modalidad 6. La composición de la Modalidad 5, en donde R^1 es Cl o Br.

Modalidad 7. La composición que comprende los componentes (a) y (b) que se describe en la Breve descripción de la invención o cualquiera de las Modalidades 1 a 6, en donde en la Fórmula **1**, R^2 es H, ciano, F, Cl, Br o alcoxi de C_1–C_2.

Modalidad 8. La composición de la Modalidad 7, en donde R^2 es H, ciano, F, Cl, Br o metoxi.

Modalidad 9. La composición de la Modalidad 8, en donde R^2 es ciano, F, Cl o metoxi.

Modalidad 10. La composición de la Modalidad 9, en donde R^2 es F o Cl.

Modalidad 11. La composición de la Modalidad 8, en donde R^2 es H.

Modalidad 12. La composición que comprende los componentes (a) y (b) como se describe en la Breve descripción de la invención, o cualquiera de las Modalidades 1 a 11, en donde en la Fórmula **1**, R^3 es H o halógeno.

Modalidad 13. La composición de la Modalidad 12, en donde R^3 es H, F, Cl o Br.

Modalidad 14. La composición de la Modalidad 13, en donde R^3 es H, F o Cl.

Modalidad 15. La composición de la Modalidad 14, en donde R^3 es H o F.

Modalidad 16. La composición que comprende los componentes (a) y (b) como se describe en la Breve descripción de la invención, o cualquiera de las Modalidades 1 a 11, en donde en la Fórmula **1**, R^3 es halógeno o metilo.

Modalidad 17. La composición de la Modalidad 16, en donde R^3 es halógeno.

Modalidad 18. La composición de la Modalidad 17, en donde R^3 es F, Cl o Br.

Modalidad 19. La composición de la Modalidad 14 o 18, en donde R^3 es F o Cl.

Modalidad 20. La composición de la Modalidad 15 o 19, en donde R^3 es F.

Modalidad 21. La composición que comprende los componentes (a) y (b) que se describe en la Breve descripción de la invención, o cualquiera de las Modalidades 1 a 20, en donde en la Fórmula **1**, R^4 es F, Cl o Br.

Modalidad 22. La composición de la Modalidad 21, en donde R^4 es Cl o Br.

Modalidad 23. La composición que comprende los componentes (a) y (b) que se describe en la Breve descripción de la invención, o cualquiera de las Modalidades 1 a 22, en donde en la Fórmula **1**, R^5 es H, ciano, F, Cl, Br o alcoxi de C_1–C_2.

Modalidad 24. La composición de la Modalidad 23, en donde R^5 es H, ciano, F, Cl o metoxi.

Modalidad 25. La composición de la Modalidad 24, en donde R^5 es ciano, F, Cl o metoxi.

Modalidad 26. La composición de la Modalidad 25, en donde R^5 es ciano o F.

Modalidad 27. La composición de la Modalidad 26, en donde R^5 es ciano.

Modalidad 28. La composición de la Modalidad 26, en donde R^5 es F.

Modalidad 29. La composición que comprende los componentes (a) y (b) que se describe en la Breve descripción de la invención, o cualquiera de las Modalidades 1 a 28, en donde en la Fórmula **1**, R^6 es H, F, Cl o Br.

Modalidad 30. La composición de la Modalidad 29, en donde R^6 es H o F.

Modalidad 31. La composición de la Modalidad 30, en donde R^6 es H.

Modalidad 32. La composición que comprende los componentes (a) y (b) que se describe en la Breve descripción de la invención, o cualquiera de las Modalidades 1 a 31, en donde en la Fórmula **1**, como máximo, solo uno de R^2 y R^3 es H (es decir, solo uno de R^2 y R^3 es H, o ni R^2 ni R^3 es H).

Modalidad 33. La composición de la Modalidad 32, en donde R^3 es H (y R^2 es distinto a H).

Modalidad 34. La composición de la Modalidad 32, en donde R^2 es H (y R^3 es distinto a H).

Modalidad 35. La composición de la Modalidad 32, en donde tanto R^2 como R^3 son distintos a H.

Modalidad 36. La composición que comprende los componentes (a) y (b) que se describe en la Breve descripción de la invención, o cualquiera de las Modalidades 1 a 35, en donde en la Fórmula **1**, como máximo, solo uno de R^5 y R^6 es H (es decir, solo uno de R^5 y R^6 es H, o ni R^5 ni R^6 es H).

Modalidad 37. La composición de la Modalidad 36, en donde R^6 es H (y R^5 es distinto a H).

Modalidad 38. La composición de la Modalidad 36, en donde R^5 es H (y R^6 es distinto a H).

Modalidad 39. La composición de la Modalidad 36, en donde tanto R^5 como R^6 son distintos a H.

Modalidad 40. La composición que comprende los componentes (a) y (b) que se describe en la Breve descripción de la invención, o cualquiera de las Modalidades 1 a 39, en donde en la Fórmula **1**, como máximo, solo dos de R^2, R^3, R^4 y R^6 son H.

Modalidad 41. La composición de la Modalidad 40, en donde dos de R^2, R^3, R^4 y R^6 son H.

Modalidad 42. La composición de la Modalidad 40 en donde, como máximo, solo uno de R^2, R^3, R^4 y R^6 es H.

Modalidad 43. La composición de la Modalidad 42, en donde uno de R^2, R^3, R^4 y R^6 es H.

Modalidad 44. La composición que comprende los componentes (a) y (b) que se describe en la Breve descripción de la invención, o cualquiera de las Modalidades 1 a 43, en donde el componente (a) no comprende un *N*-óxido de un compuesto de la Fórmula **1**.

Modalidad 45. La composición que comprende los componentes (a) y (b) que se describe en la Breve descripción de la invención, o cualquiera de las Modalidades 1 a 44, en donde el componente (a) comprende un compuesto que se selecciona del grupo que consiste en

N,4-bis(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 47),

N-(2-bromo-4,6-difluorofenil)-4-(2,4-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 143),

N-(2-bromo-4,6-difluorofenil)-4-(2-bromo-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 195),

N-(2-bromo-4,6-difluorofenil)-4-(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 144),

N-(4-cloro-2,6-difluorofenil)-4-(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 81),

4-[5-[(4-cloro-2-fluorofenil)amino]-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-4-il]-3,5-difluorobenzonitrilo (Compuesto 40),

N-(2-cloro-4,6-difluorofenil)-4-(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 82),

4-[5-[(2-cloro-4,6-difluorofenil)amino]-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-4-il]-3-fluorobenzonitrilo (Compuesto 238),

4-[[4-(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-il]oxi]-3,5-difluorobenzonitrilo (Compuesto 13),

4-(2-cloro-4-fluorofenil)-*N*-(2,4-dicloro-6-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 136),

4-(2-cloro-4-fluorofenil)-*N*-(2,6-difluoro-4-metoxifenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 3),

4-(2-cloro-4-fluorofenil)-α-(2,4-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-metanol (Compuesto 122),

N-(2,4-dicloro-6-fluorofenil)-4-(2,4-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 161),

4-(2,4-diclorofenil)-*N*-(2,4-difluorofnil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 17),

4-(2,6-difluoro-4-metoxifenil)-1,3-dimetil-*N*-(2,4,6-trifluorofenil)-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 7),

4-[[1,3-dimetil-4-(2,4,6-trifluorofenil)-1*H*-pirazol-5-il]oxi]-3,5-difluorobenzonitrilo (Compuesto 8),

4-(2-cloro-4-fluorofenil)-*N*-(2-cloro-6-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 239),

4-(2-bromo-4-fluorofenil)-*N*-(2-cloro-6-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5 amina (Compuesto 240),

N-(2-bromo-6-fluorofenil)-4-(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 241),

4-(2-bromo-4-fluorofenil)-*N*-(2-bromo-6-fluorofenil)-1,3-dimetil-*1H*-pirazol-5-amina (Compuesto 244),

N-(2-bromo-6-fluorofenil)-4-(2,4-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 245),

N-(2-bromo-6-fluorofenil)-4-(2,6-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 247),

4-(2-cloro-4-fluorofenil)-*N*-(2-fluoro-6-metilfenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 252),

4-(2-cloro-4-fluorofenil)-*N*-(2-cloro-6-metilfenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 253),

N-(2-bromo-6-metilfenil)-4-(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 254),

N-(2-cloro-6-metilfenil)-4-(2-fluoro-4-metoxifenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 257),

N-(2-bromo-6-metilfenil)-4-(2-fluoro-4-metoxifenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 258),

4-(2-fluoro-4-metoxifenil)-*N*-(2-fluoro-6-metilfenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 259),

N-(2-cloro-6-fluorofenil)-4-(2-fluoro-4-metoxifenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 260),

N-(2-bromo-6-fluorofenil)-4-(2-fluoro-4-metoxifenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 261),

4-(2-cloro-4-metoxifenil)-*N*-(2-cloro-6-metilfenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 262),

N-(2-bromo-6-metilfenil)-4-(2-cloro-4-metoxifenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 263),

N-(2-bromo-6-metilfenil)-4-(2-cloro-4-metoxifenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 264),

N-(2-bromo-6-metilfenil)-4-(2,4-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 265),

4-(2-bromo-4-fluorofeni)-*N*-(2-bromo-6-metilfenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 266),

4-(2-bromo-4-fluorofenil)-*N*-(2-fluoro-6-metilfenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 267),

4-(2,4-difluorofenil)-*N*-(2-fluoro-6-metilfenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 268),

N-(2-cloro-6-metilfenil)-4-(2,4-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 269),

4-(2,4-difluorofenil)-*N*-(2,6-dimetilfenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 270),

4-(2-cloro-4-fluorofenil)-*N*-(2,6-dimetilfenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 271),

N-(2-bromo-6-fluorofenil)-4-(2-cloro-4-metoxifenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 273), *N*-(2-cloro-6-fluorofenil)-4-(2,4-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 275), y 4-(2-bromo-4-fluorofenil)-*N*-(2-cloro-6-metilfenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 276). (en la medida que los compuestos del grupo están dentro del alcance de la Modalidad original).

Modalidad 46. La composición de la Modalidad 45, en donde el componente (a) comprende un compuesto que se selecciona del grupo que consiste en los Compuestos 3, 7, 8, 13, 17, 40, 47, 81, 82, 122, 136, 143, 144, 161, 195, 238, 239, 240 y 241.

Modalidad 47. La composición de la Modalidad 46, en donde el componente (a) comprende un compuesto que se selecciona del grupo que consiste en los Compuestos 3, 7, 8, 13, 17, 40, 47, 81, 82, 122, 136, 143, 144, 161, 195 y 238.

Modalidad 48. La composición de la Modalidad 45, en donde el componente (a) comprende un compuesto que se selecciona del grupo que consiste en los Compuestos 239, 240, 241, 244, 245, 247, 252, 253, 254, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 273, 275 y 276.

Modalidad 49. La composición de la Modalidad 48, en donde el componente (a) comprende un compuesto que se selecciona del grupo que consiste en los Compuestos 239, 240 y 241.

Modalidad 50. La composición de la Modalidad 45, en donde el componente (a) comprende un compuesto que se selecciona del grupo que consiste en el Compuesto 195 y el Compuesto 238.

Modalidad 51. La composición que comprende los componentes (a) y (b) que se describe en la Breve descripción de la invención o en cualquiera de las Modalidades 1 a 50, con la condición que cuando el componente (a) consiste en un compuesto que se selecciona del grupo que consiste en

4-(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-*N*-(2,4,6-trifluorofenil)-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 4),

4-(2,6-difluoro-4-metoxifenil)-*N*-(2,4-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 6),

4-(2,6-difluoro-4-metoxifenil)-1,3-dimetil-*N*-(2,4,6-trifluorofenil)-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 7),

4-(2,4-difluorofenil)-1,3-dimetil-*N*-(2,4,6-trifluorofenil)-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 11),

4-[[4-(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-il]oxi]-3,5-difluorobenzonitrilo (Compuesto 13),

4-[[4-(2,6-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-il]oxi]-3-fluorobenzonitrilo (Compuesto 130),

4-(2-cloro-4-fluorofenil)-*N*-(2,6-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 46),

4-[[4-(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-il]oxi]-3-fluorobenzonitrilo (Compuesto 33),

3-cloro-4-[[4-(2,6-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-il]oxi]benzonitrilo (Compuesto 127),

4-(2-cloro-4-fluorofenil)-α-(2,4-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-metanol (Compuesto 122),

N,4-bis(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 47),

N-(2-cloro-4-fluorofenil)-4-(2-cloro-6-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 58),

N-(2-cloro-4,6-difluorofenil)-4-(2,6-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 86),

N-(2-cloro-4,6-difluorofenil)-4-(2,4-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 117),

N-(4-cloro-2,6-difluorofenil)-4-(2,6-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 121),

N-(4-cloro-2,6-difluorofenil)-4-(2,4-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 126),

3-cloro-4-[[4-(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-il]oxi]benzonitrilo (Compuesto 37),

4-[[4-(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-il]amino]-3,5-difluorobenzonitrilo (Compuesto 25),

N-(2-cloro-4-fluorofnil)-4-(2,6-difluoro-4-metoxifenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 23),

α,4-bis(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-metanol (Compuesto 123),

N-(4-cloro-2,6-difluorofenil)-4-(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 81),

N-(2-cloro-4,6-difluorofenil)-4-(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 82),

N-(2,6-dicloro-4-fluorofenil)-4-(2,4-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 137),

3-cloro-4-[5-[(2-cloro-4,6-difluorofenil)amino]-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-4-il]benzonitrilo (Compuesto 108),

3-cloro-4-[5-[(4-cloro-2,6-difluorofenil)amino]-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-4-il]benzonitrilo (Compuesto 111),

N-(2-bromo-4-fluorofenil)-4-(2,4-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 118),

4-(2-cloro-4-fluorofenil)-*N*-(2,4-dicloro-6-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 136),

4-(2-cloro-4-fluorofenil)-*N*-(2,6-dicloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 138),

4-[[4-(2-bromo-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-il]oxi]-3-fluorobenzonitrilo (Compuesto 79),

N-(2-bromo-4-fluorofenil)-4-(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 73),

4-(2-bromo-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-*N*-(2,4,6-trifluorofenil)-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 74),

N-(4-bromo-2,6-difluorofenil)-4-(2,4-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 133),

4-[[4-(2-bromo-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-il]oxi]-3,5-difluorobenzonitrilo (Compuesto 65),

4-(2-bromo-4-fluorofenil)-*N*-(2-cloro-4,6-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 84),

4-(2-bromo-4-fluorofenil)-*N*-(4-cloro-2,6-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 129),

N-(4-bromo-2,6-difluorofenil)-4-(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 134),

3-bromo-4-[[4-(2,4-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-il]oxi]benzonitrilo (Compuesto 139),

3-cloro-4-[[4-(2,4-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-il]oxi]benzonitrilo (Compuesto 140),

N-(2,4-dicloro-6-fluorofenil)-4-(2,4-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 141),

N-(2,6-dicloro-4-fluorofenil)-4-(2,6-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 142),

N-(2-bromo-4,6-difluorofenil)-4-(2,4-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 143),

N-(2-bromo-4,6-difluorofenil)-4-(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 144),

N-(4-bromo-2,6-difluorofenil)-4-(2,6-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 145),

N-(2-bromo-4,6-difluorofenil)-4-(2,6-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 146),

N-(2-bromo-4,6-difluorofenil)-4-(2-cloro-6-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 147),

α-(4-cloro-2,6-difluorofenil)-4-(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-metanol (Compuesto 148),

4-[5-[(2-cloro-4,6-difluorofenil)amino]-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-4-il]-3-fluorobenzonitrilo (Compuesto 238),

4-[5-[(4-cloro-2,6-difluorofenil)amino]-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-4-il]-3-fluorobenzonitrilo (Compuesto 150),

α-(2-cloro-4,6-difluorofenil)-4-(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-metanol (Compuesto 151),

α-(2-bromo-4-fluorofenil)-4-(2,4-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-metanol (Compuesto 152), y α-(2-bromo-4-fluorofenil)-4-(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-metanol (Compuesto 153), entonces el componente (b) comprende al menos dos compuestos fungicidas, y

(1) cuando el componente (b) consiste en una combinación binaria de dos compuestos fungicidas, en donde uno de los compuestos fungicidas es ciproconazol, difenconazol, epoxiconazol, metconazol, miclobutanilo, protioconazol o tebuconazol, entonces el otro compuesto fungicida es distinto a azoxistrobina, bixafeno, boscalid, ciflufenamida, fluopiram, isopirazam, cresoxim-metilo, metrafenona, pentiopirad, picoxistrobina, proquinazid, piraclostrobina, quinoxifeno, sedaxano o trifloxistrobina, y

(2) cuando el componente (b) consiste en una combinación ternaria de tres compuestos fungicidas, en donde uno de los compuestos fungicidas es ciproconazol, difenconazol, epoxiconazol, metconazol, miclobutanilo, protioconazol o tebuconazol, y otro de los

compuestos fungicidas es picoxistrobina o trifloxistrobina, entonces, el tercer compuesto fungicida es distinto a proquinazid.

Las modalidades de esta invención, que incluyen las Modalidades 1–51 que se mencionaron anteriormente, así como cualquier otra modalidad que se describe en la presente descripción, pueden combinarse de cualquier manera, y las descripciones de las variables en las modalidades corresponden no solamente a las composiciones que comprenden los compuestos de la Fórmula **1**, con al menos otro compuesto fungicida, pero, además, a composiciones que comprenden los compuestos de la Fórmula **1** con al menos un compuesto o agente para controlar la plaga de invertebrados y, además, a los compuestos de la Fórmula **1** y sus composiciones y, además, a los compuestos de partida y compuestos intermedios útiles para preparar los compuestos de la Fórmula **1**. Además, las modalidades de esta invención, que incluyen las Modalidades 1–51 arriba mencionadas, así como también cualquier otra modalidad descrita en la presente descripción y cualquier combinación de estas, corresponden a los métodos de la presente invención. Por consiguiente, destaca como una modalidad adicional la composición descrita anteriormente, que comprende (a) al menos un compuesto que se selecciona de los compuestos de la Fórmula **1** descrita anteriormente, *N*-

óxidos, y sales de estos; y al menos un compuesto o agente para controlar la plaga de invertebrados, con la condición que cuando el componente (a) consiste en un compuesto que se selecciona del grupo enumerado en la Modalidad 51, entonces, la composición comprende al menos dos compuestos o agentes para controlar la plaga de invertebrados, o al menos un compuesto fungicida adicional (es decir, un compuesto fungicida además del compuesto de la Fórmula **1**).

Las combinaciones de las modalidades 1-51 se ilustran mediante las siguientes modalidades:

Modalidad A1. La composición que comprende los componentes (a) y (b) como se describe en la Breve descripción de la invención, en donde el componente (a) comprende un compuesto de la Fórmula **1** o una sal de este, en donde en la Fórmula **1**,

como máximo, solo uno de R^2 y R^3 es H; y

como máximo, solo uno de R^5 y R^6 es H.

Modalidad A2. La composición de la Modalidad A1, en donde en la Fórmula **1**,

R^1 es F, Cl o Br;

R^2 es H, ciano, F, Cl, Br o metoxi;

R^3 es H, F o Cl;

R^4 es F, Cl o Br;

R^5 es H, ciano, F, Cl o metoxi; y

R^6 es H o F.

Modalidad A3. La composición de la Modalidad A2, en donde en la Fórmula **1**,

R^3 es H o F; y

R^5 es ciano, F, Cl o metoxi.

Modalidad A4. La composición de la Modalidad A3, en donde el componente (a) comprende un compuesto que se selecciona del grupo que consiste en: Compuesto 3, Compuesto 7, Compuesto 8, Compuesto 13, Compuesto 17, Compuesto 40, Compuesto 47, Compuesto 81, Compuesto 82, Compuesto 122, Compuesto 136, Compuesto 143, Compuesto 144, Compuesto 161, Compuesto 195, Compuesto 238, Compuesto 239, Compuesto 240 y Compuesto 241.

Modalidad A5. La composición de la Modalidad A4, en donde el componente (a) comprende un compuesto que se selecciona del grupo que consiste en: Compuesto 3, Compuesto 7, Compuesto 8, Compuesto 13, Compuesto 17, Compuesto 40, Compuesto 47, Compuesto 81, Compuesto 82, Compuesto 122, Compuesto 136, Compuesto 143, Compuesto 144, Compuesto 161, Compuesto 195 y Compuesto 238.

Modalidad A6. La composición que comprende los componentes (a) y (b) como se describe en la Breve descripción de la invención, en donde el componente (a) comprende un compuesto de la Fórmula **1** o una sal de este, en donde en la Fórmula **1**,

X es NH;

R^1 es halógeno o metilo;

R^2 es H;

R^3 es halógeno o metilo;

R^4 es halógeno;

R^5 es H, ciano, halógeno o alcoxi de C_1–C_2; y

R^6 es H o halógeno;

con la condición que cuando R^1 es F, entonces R^3 es Cl, y cuando R^1 es Cl, entonces R^3 es F.

Modalidad A7. La composición de la Modalidad A6, en donde en la Fórmula **1**,

R^3 es F o Cl.

Modalidad A8. La composición de la Modalidad A7, en donde en la Fórmula **1**,

R^1 es Cl o Br; y

R^3 es F.

Modalidad A9. La composición de cualquiera de las Modalidades A6 a A8, en donde en la Fórmula **1**, como máximo, solo uno de R^5 y R^6 es H.

Modalidad A10. La composición de la Modalidad A9, en donde en la Fórmula **1**,

R^4 es F, Cl o Br;

R^5 es H, ciano, F, Cl o metoxi; y

R^6 es H o F.

Modalidad A11. La composición de la Modalidad A10, en donde en la Fórmula **1**,

R^5 es ciano, F, Cl o metoxi.

Modalidad A12. La composición de la Modalidad A6, en donde el componente (a) comprende un compuesto que se selecciona del grupo que consiste en: Compuesto 239, Compuesto 240, y Compuesto 241.

Modalidad B1. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de (b1) fungicidas metil benzimidazol carbamato, tales como benomilo, carbendazim y tiofanato-metilo.

Modalidad B2. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de (b2) fungicidas dicarboximida, tales como procimidona, iprodiona y vinclozolina.

Modalidad B3. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de (b3) fungicidas inhibidores de desmetilación, tales como epoxiconazol,

fluquinconazol, triadimenol, simeconazol, ipconazol, triforina, ciproconazol, difenconazol, flusilazol, flutriafol, metconazol, miclobutanilo, procloraz, propiconazol, protioconazol, tebuconazol y tetraconazol.

Modalidad B4. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de (b4) fungicidas de fenilamida, tales como metalaxilo, metalaxil-M, benalaxilo, benalaxil-M, furalaxilo, ofurace y oxadixilo.

Modalidad B5. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de (b5) fungicidas de amina/morfolina, tales como aldimorf, dodemorf, fenpropimorf, tridemorf, trimorfamida, fenpropidina, piperalina y espiroxamina.

Modalidad B6. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de

(b6) fungicidas inhibidores de la biosíntesis de fosfolípidos, tales como edifenfos e isoprotiolano.

Modalidad B7. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de (b7) fungicidas de carboxamida, tales como bixafeno, boscalid, carboxina, isopirazam, oxicarboxina, penflufeno y pentiopirad.

Modalidad B8. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de (b8) fungicidas de hidroxi(2-amino-)pirimidina, tal como etirimol.

Modalidad B9. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de (b9) fungicidas de anilinopirimidina, tal como ciprodinil.

Modalidad B10. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al

menos un compuesto que se selecciona de (b10) fungicidas de *N*-fenil carbamato, tal como dietofencarb.

Modalidad B11. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de (b11) fungicidas inhibidores externos de la quinona, tales como azoxistrobina, piraclostrobina, pirametostrobina, cresoxim-metilo, trifloxistrobina, picoxistrobina, piraoxistrobina, piribencarb, famoxadona, fenamidona, discostrobina, enestrobina, dimoxistrobina, metominostrobina, orisastrobina y fluoxastrobina.

Modalidad B12. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de (b12) un compuesto de fungicidas de fenilpirrol, tales como fenpiclonil y fludioxonil.

Modalidad B13. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente

(b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de (b13) fungicidas de quinolina, tal como quinoxifeno.

Modalidad B14. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de (b14) fungicidas inhibidores de la peroxidación de lípidos, tal como cloroneb.

Modalidad B15. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de (b15) fungicidas inhibidores de la biosíntesis de melanina-reductasa, tales como piroquilona y triciclazol.

Modalidad B16. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de (b16) fungicidas inhibidores de la biosíntesis de melanina-deshidratasa, tal como carpropamida.

Modalidad B17. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se

limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de (b17) fungicidas de hidroxianilida, tal como fenhexamida.

Modalidad B18. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de (b18) fungicidas inhibidores de la escualeno epoxidasa, tal como piributicarb.

Modalidad B19. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de (b19) fungicidas de polioxina, tal como polioxina.

Modalidad B20. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de (b20) fungicidas de fenilurea, tal como pencicuron.

Modalidad B21. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se

limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de (b21) fungicidas inhibidores internos de la quinona, tales como ciazofamida y amisulbrom.

Modalidad B22. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de (b22) fungicidas de benzamida, tal como ozoxamida.

Modalidad B23. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de (b23) fungicidas antibióticos de ácido enopiranurónico, tal como blasticidin-S.

Modalidad B24. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de (b24) fungicidas antibióticos de hexopiranosilo, tal como kasugamicina.

Modalidad B25. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de (b25) antibióticos de glucopiranosilo: fungicidas de síntesis de proteínas, tal como estreptomicina.

Modalidad B26. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de (b26) antibióticos de glucopiranosilo: fungicidas de biosíntesis de inositol y trehalasa, tal como validamicina.

Modalidad B27. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de (b27) fungicidas de cianoacetilamidaoxima, tal como cimoxanil.

Modalidad B28. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de

(b28) fungicidas de carbamato, tales como propamacarb, protiocarb y yodocarb.

Modalidad B29. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de (b29) fungicidas desacopladores de la fosforilación oxidativa, tales como fluazinam, binapacrilo, ferimzona, meptildinocap y dinocap.

Modalidad B30. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de (b30) fungicidas organo estánicos, tal como acetato de fentina.

Modalidad B31. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de (b31) fungicidas de ácido carboxílico, tal como ácido oxolínico.

Modalidad B32. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las

Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de (b32) fungicidas heteroaromáticos, tal como himexazol.

Modalidad B33. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de (b33) fungicidas de fosfonato, tales como ácido fosforoso y sus diversas sales, que incluyen fosetil-aluminio.

Modalidad B34. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de (b34) fungicidas de ácido ftalámico, tal como tecloftalam.

Modalidad B51. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de (b35) fungicidas de benzotriazina, tal como triazóxido.

Modalidad B36. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades

1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de (b36) fungicidas de benceno-sulfonamida, tal como flusulfamida.

Modalidad B37. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de (b37) fungicidas de piridazinona, tal como diclomezina.

Modalidad B38. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de (b38) fungicidas de tiofeno-carboxamida, tal como siltiofam.

Modalidad B39. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de (b39) fungicidas de pirimidinamida, tal como diflumetorim.

Modalidad B40. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al

menos un compuesto que se selecciona de (b40) fungicidas de amidas del ácido carboxílico, tales como dimetomorf, bentiavalicarb, bentiavalicarb-isopropilo, iprovalicarb, valifenalato, mandipropamid y flumorf.

Modalidad B41. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de (b41) fungicidas antibióticos de tetraciclina, tal como oxitetraciclina.

Modalidad B42. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de (b42) fungicidas de tiocarbamato, tal como metasulfocarb.

Modalidad B43. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de (b43) fungicidas de benzamida, tales como fluopicolida y fluopiram.

Modalidad B44. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las

Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de (b44) fungicidas de inducción de defensa de la planta huésped, tal como acibenzolar-*S*-metilo.

Modalidad B45. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de (b45) fungicidas de contacto multisitio, tales como oxicloruro de cobre, sulfato de cobre, hidróxido de cobre, composición bordelesa (sulfuro de cobre tribásico), azufre elemental, mancozeb, metiram, propineb, ferbam, maneb, tiram, zineb, ziram, folpet, captán, captafol y clorotalonil.

Modalidad B46. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de (b46) fungicidas distintos a los fungicidas del componente (a) y los componentes (b1) a (b45), tales como etaboxam, ciflufenamida, proquinazid, metrafenona, piriofenona, ametoctradina, betoxazina, neo-asozina, fenpirazamina, pirrolnitrina, quinometionato, tebufloquina, 5-cloro-6-(2,4,6-trifluorofenil)-7-(4-metilpiperidin-1-

il)[1,2,4]triazol[1,5-*a*]pirimidina (BAS600), 2-butoxi-6-yodo-3-propil-4*H*-1-benzopiran-4-ona, 3-[5-(4-clorofenil)-2,3-dimetil-3-isoxazolidinil]piridina (SYP-Z048), 4-fluorofenil *N*-[1-[[[1-(4-cianofenil)etil]sulfonil]metil]propil]carbamato (XR-539), *N*-[[(ciclopropilmetoxi)amino][6-(difluorometoxi)-2,3-difluorofenil]metilen]bencenoacetamida, *N*'-[4-[4-cloro-3-(trifluorometil)fenoxi]-2,5-dimetilfenil]-*N*-etil-*N*-metilmetanimidamida, 2-[[2-fluoro-5-(trifluorometil)fenil]tio]-2-[3-(2-metoxifenil)-2-tiazolidiniliden]acetonitrilo (OK-5203), *N*-(4-cloro-2-nitrofenil)-*N*-etil-4-metilbencenosulfonamida (TF-991) y 1-[(2-propeniltio)carbonil]-2-(1-metiletil)-4-(2-metilfenil)-5-amino-1*H*-pirazol-3-ona.

Modalidad B47. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto fungicida (fungicida) que se selecciona del grupo que consiste en azoxistrobina, cresoxim-metilo, trifloxistrobina, piraclostrobina, piraoxistrobina, pirametostrobina, picoxistrobina, dimoxistrobina, metominostrobina/fenominostrobina, carbendazim, clorotalonil, quinoxifeno, metrafenona, piriofenona,

ciflufenamida, fenpropidina, fenpropimorf, bromuconazol, ciproconazol, difenoconazol, epoxiconazol, fenbuconazol, flusilazol, hexaconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanil, penconazol, propiconazol, proquinazid, protioconazol, tebuconazol, triticonazol, famoxadona, procloraz, pentiopirad y boscalid (nicobifeno).

Modalidad B48. La composición de la Modalidad B47, en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona del grupo que consiste en azoxistrobina, cresoxim-metilo, trifloxistrobina, piraclostrobina, pirametostrobina, piraoxistrobina, picoxistrobina, dimoxistrobina, metominostrobina,/fenominostrobina, quinoxifeno, metrafenona, piriofenona, ciflufenamida, fenpropidina, fenpropimorf, ciproconazol, difenoconazol, epoxiconazol, flusilazol, metconazol, miclobutanil, propiconazol, proquinazid, protioconazol, tebuconazol, triticonazol, famoxadona y pentiopirad.

Modalidad B49. La composición descrita en la Breve descripción de la invención (que incluye, pero no se limita a, la composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51 y A1 a A12), en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto fungicida que se selecciona de los compuestos de la Fórmula **A1** y sal de estos, en donde la Fórmula **A1** y los sustituyentes de esta son como se

describen en la presente descripción para la clase (b46.5) de compuestos 6-quinoliniloxiacetamida.

Modalidad B50. La composición de la Modalidad B49, en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto fungicida que se selecciona del grupo que consiste en 2-[(3-bromo-6-quinolinil)oxi]-*N*-(1,1-dimetil-2-butin-1-il)-2-(metiltio)acetamida, 2-[(3-etinil-6-quinolinil)oxi]-*N*-[1-(hidroximetil)-1-metil-2-propin-1-il]-2-(metiltio)acetamida, *N*-(1,1-dimetil-2-butin-1-il)-2-[(3-etinil-6-quinolinil)oxi]-2-(metiltio)acetamida, 2-[(3-bromo-8-metil-6-quinolinil)oxi]-*N*-(1,1-dimetil-2-propin-1-il)-2-(metiltio)acetamida y 2-[(3-bromo-6-quinolinil)oxi]-*N*-(1,1-dimetiletil)butanamida.

Destaca la composición de cualquiera de las modalidades descritas en la presente descripción, que incluye las Modalidades 1 a 51, A1 a A12, y B1 a B50, en donde la referencia a la Fórmula **1** incluye las sales de esta pero no sus *N*-óxidos; por lo tanto, la frase “un compuesto de la Fórmula **1**” se puede remplazar por la frase “un compuesto de la Fórmula **1** o una sal de este”. En esta composición que se destaca, el componente (a) comprende un compuesto de la Fórmula **1** o una sal de este.

Además, deben tenerse en cuenta como modalidades las composiciones fungicidas de la presente invención que

comprenden una cantidad eficaz como fungicida de una composición de las Modalidades 1 a 51, A1 a A12, y B1 a B50, y al menos un componente adicional que se selecciona del grupo que consiste en surfactantes, diluyentes sólidos y diluyentes líquidos.

Las modalidades de la presente invención incluyen, además, métodos para controlar las enfermedades de las plantas causadas por patógenos fúngicos de las plantas; los métodos comprenden aplicar a la planta o a una porción de esta, o a la semilla de la planta o plántula, una cantidad eficaz como fungicida de una composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51, A1 a A12, y B1 a B50 (por ejemplo, como una composición que incluye los ingredientes de formulación, como se describe en la presente descripción). Las modalidades de la invención incluyen, además, métodos para proteger una planta o una semilla de la planta contra enfermedades causadas por patógenos fúngicos; los métodos comprenden aplicar una cantidad eficaz como fungicida de una composición de cualquiera de las Modalidades 1 a 51, A1 a A12, y B1 a B50 a la planta o semilla de la planta.

Algunas modalidades de la invención conllevan un control de una enfermedad de la planta o protección contra una enfermedad de la planta que afecta, principalmente, el follaje de las plantas y/o aplicar la composición de la invención al follaje de la planta (es decir, plantas en lugar

de semillas). Los métodos preferidos de uso incluyen los que involucran las composiciones preferidas que se mencionaron anteriormente; y las enfermedades que se controlan con eficacia particular incluyen enfermedades de las plantas causadas por patógenos fúngicos de las plantas. Las combinaciones de los fungicidas usados de conformidad con esta invención pueden facilitar el control de la enfermedad y retardar el desarrollo de la resistencia.

Las modalidades de los métodos, además, comprenden:

Modalidad C1. Un método para proteger una planta de una enfermedad que se selecciona de enfermedades del oídio, la roya y *Septoria*; el método comprende aplicar a la planta una cantidad eficaz como fungicida de la composición que comprende los componentes (a) y (b) que se describe en la Breve descripción de la invención, o cualquiera de las Modalidades 1 a 51.

Modalidad C2. El método de la Modalidad C1, en donde la enfermedad es una enfermedad del oídio, y el componente (b) de la composición incluye al menos un compuesto fungicida que se selecciona de (b4) fungicidas inhibidores de la desmetilación (DMI), (b11) fungicidas inhibidores externos de la quinina (QoI), y (b46.4) proquinazid.

Modalidad C3. El método de la Modalidad C2, en donde la enfermedad es oídio del trigo.

Modalidad C4. El método de la Modalidad C2 o C3, en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto fungicida que se selecciona de (b4) fungicidas DMI.

Modalidad C5. El método de la Modalidad C4, en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto fungicida que se selecciona del grupo que consiste en ciproconazol, difenoconazol, epoxiconazol, miclobutanil, protioconazol y tetraconazol.

Modalidad C6. El método de la Modalidad C5, en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto fungicida que se selecciona del grupo que consiste en ciproconazol, difenoconazol y protioconazol.

Modalidad C7. El método de la Modalidad C2 o C3, en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto fungicida que se selecciona de (b11) fungicidas QoI.

Modalidad C8. El método de la Modalidad C7, en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto fungicida que se selecciona del grupo que consiste en azoxistrobina, picoxistrobina y piraclostrobina.

Modalidad C9. El método de la Modalidad C2 o C3, en donde el componente (b) incluye (b46.4) proquinazid.

Modalidad C10. El método de la Modalidad C1, en donde la enfermedad es una enfermedad de la roya, y el componente (b) de la composición incluye fenpropimorf.

Modalidad C11. El método de la Modalidad C10, en donde la enfermedad es la roya de la hoja del trigo.

Modalidad C12. El método de la Modalidad C1, en donde la enfermedad es una enfermedad *Septoria*, y el componente (b) de la composición incluye al menos un compuesto fungicida que se selecciona del grupo que consiste en epoxiconazol, metalaxilo (que incluye metalaxil-M), iprovalicarb y fenpropimorf.

Modalidad C13. El método de la Modalidad C12, en donde la enfermedad es la mancha de la hoja del trigo.

Modalidad C14. Un método para proteger una planta de una enfermedad *Septoria*, que comprende aplicar a la planta una cantidad eficaz como fungicida de la composición de la Modalidad B49 o B50.

Modalidad C15. El método de la Modalidad C14, en donde la enfermedad es causada por *Septoria tritici*.

Modalidad C16. El método de la Modalidad C14 o C15, en donde la enfermedad es la mancha de la hoja del trigo.

Modalidad C17. El método de cualquiera de las Modalidades C1 a C16, en donde los componentes (a) y (b) se aplican en cantidades sinérgicamente eficaces (y en una relación sinérgica uno con respecto a otro).

Destacan las modalidades que son contrapartes de las Modalidades C1 a C17, que se refieren a un método para controlar las enfermedades de las plantas causadas por

patógenos fúngicos de las plantas; el método comprende aplicar a la planta o a una porción de esta, una cantidad eficaz como fungicida de un compuesto de la invención.

Como se menciona en la Breve descripción de la invención, esta invención se refiere, además, a un compuesto de la Fórmula **1**, o un *N*-óxido o sal de estos. Además, se menciona que las modalidades de esta invención, que incluyen las Modalidades 1–51 se relacionan, además, a los compuestos de la Fórmula **1**. Por lo tanto, las combinaciones de las Modalidades 1–51 se ilustran adicionalmente:

Modalidad D1. Un compuesto de Fórmula **1**, o un *N*-óxido o sal de estos, en donde

X es NH;

R^1 es halógeno o metilo;

R^2 es H;

R^3 es halógeno o metilo;

R^4 es halógeno;

R^5 es H, ciano, halógeno o alcoxi de C_1–C_2; y

R^6 es H o halógeno;

con la condición que cuando R^1 es F, entonces R^3 es Cl, y cuando R^1 es Cl, entonces R^3 es F.

Modalidad D2. Un compuesto de la Modalidad D1, en donde R^3 es F o Cl.

Modalidad D3. Un compuesto de la Modalidad D2, en donde R^1 es Cl o Br; y

R^3 es F.

Modalidad D4. Un compuesto de cualquiera de las Modalidades D1 a D4, en donde, como máximo, solo uno de R^5 y R^6 es H.

Modalidad D5. Un compuesto de la Modalidad D4, en donde

R^4 es F, Cl o Br;

R^5 es H, ciano, F, Cl o metoxi; y

R^6 es H o F.

Modalidad D6. Un compuesto de la Modalidad D5, en donde

R^5 es ciano, F, Cl o metoxi.

Modalidad D7. Un compuesto de cualquiera de las Modalidades D1 a D6, en donde el compuesto no está en forma de un *N*-óxido (es decir, está en la forma de la Fórmula **1** o una sal de esta).

Modalidad D8. Un compuesto de la Modalidad D1 seleccionado del grupo que consiste en:

4-(2-cloro-4-fluorofenil)-*N*-(2-cloro-6-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 239),

4-(2-bromo-4-fluorofenil)-*N*-(2-cloro-6-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5 amina (Compuesto 240), y

N-(2-bromo-6-fluorofenil)-4-(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 241).

Las modalidades adicionales incluyen una composición fungicida que comprende: (1) un compuesto de cualquiera de las Modalidades D1 a D8; y (2) al menos un componente adicional

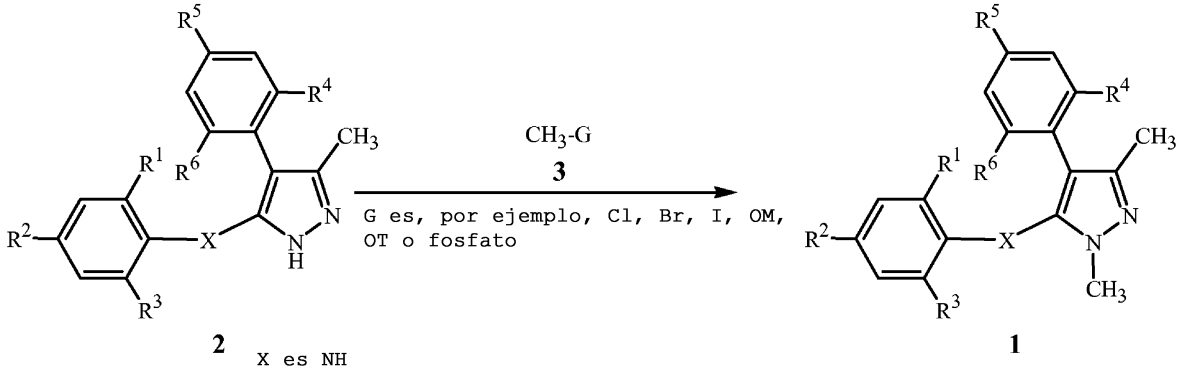
seleccionado del grupo que consiste en surfactantes, diluyentes sólidos y diluyentes líquidos. Las modalidades adicionales incluyen, además, un método para proteger una planta o la semilla de una planta contra enfermedades causadas por patógenos fúngicos; el método comprende aplicar una cantidad eficaz como fungicida de un compuesto de cualquiera de las Modalidades D1 a D8 a la planta (o partes de esta) o semilla de la planta (directamente o a través del ambiente (por ejemplo, el medio de crecimiento) de la planta o semilla de la planta). Destacan las modalidades que se refieren a un método para controlar las enfermedades de las plantas causadas por patógenos fúngicos de las plantas; el método comprende aplicar a la planta o porción de esta, una cantidad eficaz como fungicida de un compuesto de cualquiera de las Modalidades D1 a D8.

Pueden usarse uno o varios de los siguientes métodos descritos en los Esquemas 1–17, o variantes de estos, para preparar los compuestos de la Fórmula **1**. Las definiciones de R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 y R^6 en los compuestos de las Fórmulas **1**–**26** a continuación son como los definidos anteriormente en la Breve descripción de la invención, a menos que se especifique de cualquier otra forma. Las Fórmulas **1a**, **1b** y **1c** son varios subgrupos de la Fórmula **1**; las Fórmulas **4a** y **4b** son varios subgrupos de la Fórmula **4**; las Fórmulas **6a** y **6b** son varios subgrupos de la Fórmula **6**; la Fórmula **11a** es

un subgrupo de la Fórmula **11**; y la Fórmula **23a** es un subgrupo de la Fórmula **23**. Los sustituyentes para cada fórmula de subgrupo son como los define su fórmula original, a menos que se indique de otra manera.

Como se muestra en el Esquema 1, los compuestos de la Fórmula **1** en los que X es NH, se pueden preparar mediante la reacción de compuestos de 1*H*-pirazol de la Fórmula **2** con varios agentes de metilación (por ejemplo, Fórmula **3**), tales como yodometano, metilsulfonatos (por ejemplo, mesilato de metilo (OM) o tosilato (OT)) o fosfato de trimetilo, preferentemente en presencia de una base orgánica o inorgánica, tal como 1,8-diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno, carbonato de potasio o hidróxido de potasio, y en un solvente tal como *N*,*N*-dimetilformamida (DMF), tetrahidrofurano (THF), tolueno o agua.

Esquema 1



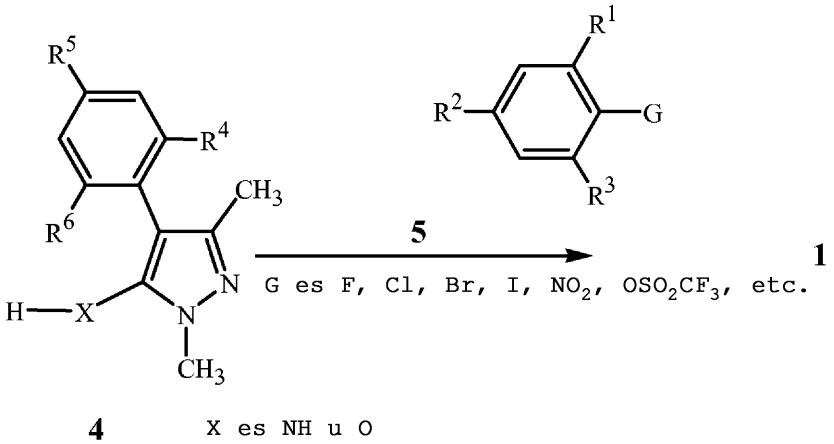
2 X es NH

1

Como se muestra en el Esquema 2, los compuestos de la Fórmula **1** se pueden preparar mediante la reacción de los

compuestos de la Fórmula **4** (es decir, 5-aminopirazoles cuando X es NH, o 5-hidroxipirazoles (5-pirazolonas) cuando X es O, con compuestos aromáticos de la Fórmula **5** que contienen un grupo saliente G (es decir, halógeno o (halo)alquilsulfonato), opcionalmente en presencia de un catalizador de metal y, generalmente, en presencia de una base y un disolvente aprótico polar, tal como *N*,*N*-dimetilformamida o sulfóxido de dimetilo. Por ejemplo, los compuestos de la Fórmula **5**, en donde el anillo de benceno contiene sustituyentes tomadores de electrones, reaccionan por desplazamiento directo del grupo saliente G del anillo para proporcionar compuestos de la Fórmula **1**. El método del Esquema 2 se ilustra en la Etapa D del Ejemplo de síntesis 6. Los compuestos de la Fórmula **5** están disponibles comercialmente o su preparación se conoce en la técnica.

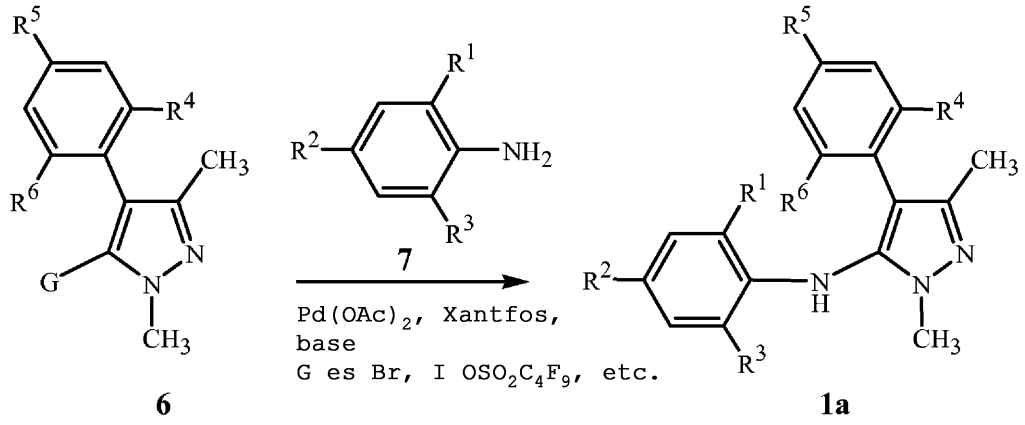
Esquema 2



Para las reacciones de conformidad con el método del Esquema 2 de un compuesto de la Fórmula **4**, en donde X es O o NH, con un compuesto de la Fórmula **5**, en donde el anillo aromático no tiene una cantidad suficiente de sustituyentes tomadores de electrones, o para mejorar la velocidad de reacción, el rendimiento o la pureza del producto, el uso de un catalizador de metal (por ejemplo, metal o sal de metal) en cantidades que varían desde una cantidad catalítica hasta una cantidad mayor que la estequiométrica, puede facilitar la reacción deseada. Típicamente, para estas condiciones, G es Br o I o un sulfonato, tal como $OS(O)_2CF_3$ u $OS(O)_2(CF_2)_3CF_3$. Por ejemplo, pueden usarse los complejos de sales de cobre (por ejemplo, CuI con *N*,*N*'-dimetiletilendiamina, prolina o bipiridilo), complejos de paladio (por ejemplo, tris(dibencilidenacetona)dipaladio(0)) o sales de paladio (por ejemplo, acetato de paladio) con ligandos, tales como 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno (es decir, "Xantfos"), 2-diciclohexilfosfino-2',4',6'-triisopropilbifenilo (es decir, "Xfos") o 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftaleno (es decir, "BINAP"), en presencia de un base, tal como carbonato potásico, carbonato de cesio, fenóxido de sodio o *terc*-butóxido de sodio, en un solvente, tal como *N*,*N*-dimetilformamida, 1,2-dimetoxietano, sulfóxido de dimetilo, 1,4-dioxano o tolueno, opcionalmente,

mezclado con alcoholes, tal como etanol. Alternativamente, tal como se ilustra en el Esquema 3, los compuestos de la Fórmula **1a**, (es decir, la Fórmula **1** en la cual X es NH) pueden prepararse por reacción de los compuestos de la Fórmula **6** (es decir, 5-bromopirazoles u otros pirazoles sustituidos en la posición 5 con un grupo saliente) con los compuestos de la Fórmula **7**, en condiciones de metales catalizados similares a los descritos anteriormente en el Esquema 2. El método del Esquema 3 se ilustra en la Etapa C del Ejemplo de síntesis 1 y la Etapa E del Ejemplo de síntesis 2. Los compuestos de la Fórmula **7** están disponibles comercialmente, o su preparación se conoce en la técnica.

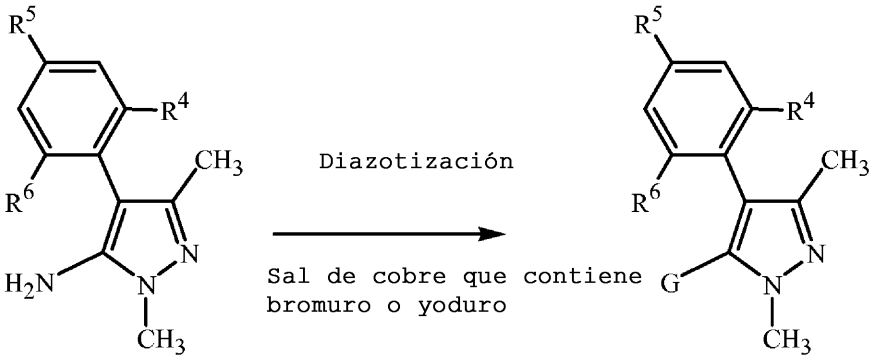
Esquema 3



Tal como se muestra en el Esquema 4, los compuestos de la Fórmula **6**, en donde G es Br o I se pueden preparar mediante la reacción de 5-aminopirazoles de la Fórmula **4a** (es decir, la

fórmula **4**, en donde X es NH) en condiciones de diazotización en presencia de o seguido de la combinación con sales de cobre que contienen bromuro o yoduro. Por ejemplo, la adición de nitrito de *terc*-butilo a una solución de un 5-aminopirazol de la Fórmula **4a** en presencia de $CuBr_2$ en un solvente, tal como acetonitrilo, proporciona el 5-bromopirazol correspondiente de la Fórmula **6**. Del mismo modo, un 5-aminopirazol de la Fórmula **4a** puede convertirse a sal de diazonio y, después, a un 5-halopirazol correspondiente de la Fórmula **6** mediante el tratamiento con nitrito sódico en solventes tales como agua, ácido acético o ácido trifluoacético en presencia de un ácido mineral, típicamente, que contiene el mismo átomo de haluro (tal como solución de HI acuosa para G es I) seguido del tratamiento con la sal de cobre(I) o cobre(II) correspondiente de conformidad con los procedimientos generales conocidos para aquellos con experiencia en la técnica. El método del Esquema 4 se ilustra en la Etapa B del Ejemplo de síntesis 1 y la Etapa D del Ejemplo de síntesis 2.

Esquema 4

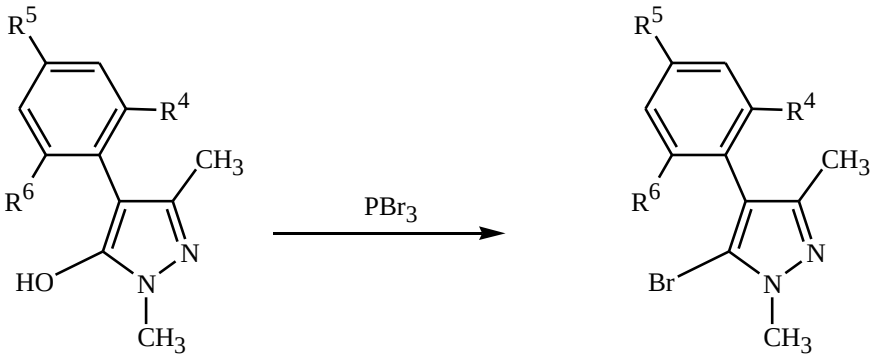


4a **6**

G es Br o I

Como se muestra en el Esquema 5, los 5-bromopirazoles de la Fórmula **6a** (es decir, la fórmula **6**, en donde G es Br) pueden prepararse por medio de la reacción de 5-hidroxipirazoles de la Fórmula **4b** (es decir, la Fórmula **4**, en donde X es O) con tribromuro de fósforo, tal como se describe en *Tetrahedron Lett*. **2000**, *41*(24), 4713.

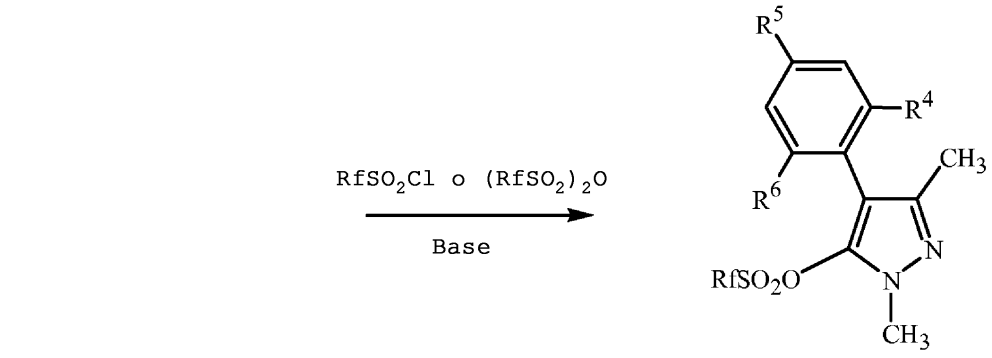
Esquema 5



4b **6a**

Como se muestra en el Esquema 6, los 5-hidroxipirazoles de la Fórmula **4b** pueden usarse, además, para preparar pirazoles de 5-fluoroalquilsulfonilo (por ejemplo, 5-trifluorometansulfonilo, 5-nonafluorobutilsulfonilo) de la Fórmula **6b** (es decir, la fórmula **5**, en donde G es fluoroalquilsulfonilo), tal como se describe en *Synlett* **2004**, 5, 795.

Esquema 6



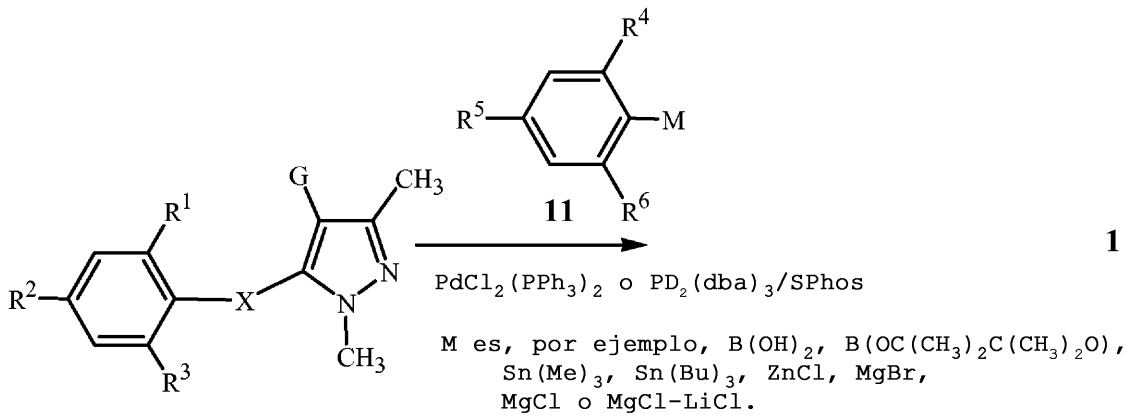
6b

en donde Rf es fluoroalquilo tal como CF_3 o $(CF_2)_2CF_3$

Como se muestra en el Esquema 7, los compuestos de la Fórmula **1** pueden prepararse por medio de la reacción de 4-bromo o yodo pirazoles de la Fórmula **10**, en donde X es O o NH con compuestos organometálicos de la Fórmula **11**, en condiciones de reacción de acoplamiento cruzado catalizada con metales de transición. La reacción de 4-bromo o yodo pirazoles de la Fórmula **10** con un ácido borónico, trialquiltina, zinc o reactivo de organomagnesio de la Fórmula **11**, en presencia de un catalizador de níquel o paladio que tiene ligandos adecuados (por ejemplo, trifenilfosfina (PPh_3), dibencilidenacetona (dba), diciclohexil(2',6'-dimetoxi[1,1'-bifenil]-2-il)fosfina (SPhos)) y una base, de ser necesario, produce el compuesto correspondiente de la Fórmula **1**. Por ejemplo, un ácido arilborónico sustituido o un derivado, por ejemplo, la Fórmula **11**, en donde M es $B(OH)_2$, $B(OC(CH_3)_2C(CH_3)_2O)$ o $B(O\text{-}i\text{-}Pr)_3^{\ominus}\ Li^{\oplus}$, reacciona con un 4-bromo- o 4-yodopirazol de la Fórmula **10** en presencia de diclorobis(trifenilfosfina) paladio(II) y base acuosa, tal como carbonato sódico o hidróxido de potasio, en solventes tales como 1,4-dioxano, 1,2-dimetoxietano, tolueno o alcohol etílico, o en condiciones de anhidro con un ligando, tal como un ligando de óxido de fosfina o fosfito (por ejemplo, óxido de difenilfosfina) y fluoruro de potasio en un solvente, tal como 1,4-dioxano (ver *Angewandte Chemie, International Edition* **2008**, *47*(25), 4695-4698) para proporcionar el compuesto

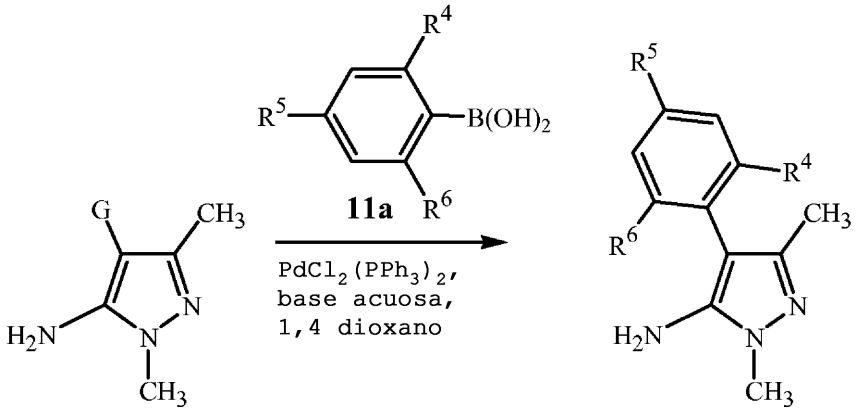
correspondiente de la Fórmula **1**. El método del Esquema 7 se ilustra en la Etapa C del presente Ejemplo de síntesis 3.

Esquema 7



Como se ilustra en el Esquema 8, los compuestos de la Fórmula **4a** (es decir, la Fórmula **4**, en donde X es NH) pueden prepararse por medio de la reacción de los compuestos de la Fórmula **12** con los compuestos de la Fórmula **11a** (por ejemplo, los compuestos de la Fórmula **11**, en donde M es $B(OH)_2$), en condiciones de reacción de acoplamiento cruzado catalizada con metales de transición, tal como se describió para el método del Esquema 7.

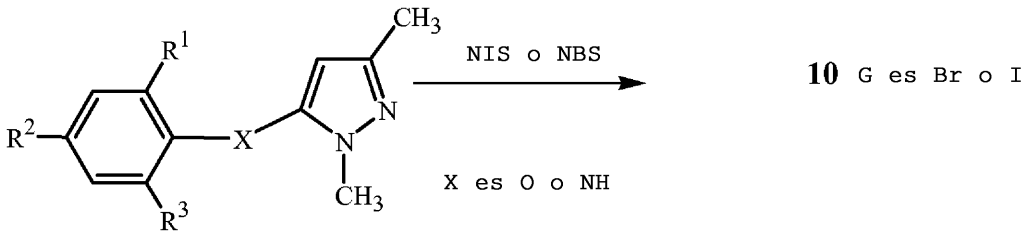
Esquema 8



12 G es Br, I **4a**

Como se ilustra en el Esquema 9, los pirazoles de la Fórmula **10**, en donde X es O r NH y G es Br o I, se preparan fácilmente mediante la reacción de pirazoles no sustituidos en la posición 4 (Fórmula **13**) con reactivos halogenantes, tales como bromo, bromito de sodio, *N*-bromosuccinimida (NBS) o *N*-yodosuccinimida (NIS), en solventes tales como ácido acético, acetonitrilo, *N*,*N*-dimetilformamida, *N*,*N*-dimetilacetamida o 1,4-dioxano, o una mezcla de agua con los solventes mencionados anteriormente, a temperaturas que varían de la temperatura ambiente al punto de ebullición del solvente. El método del Esquema 9 se ilustra en la Etapa B del Ejemplo de síntesis 3.

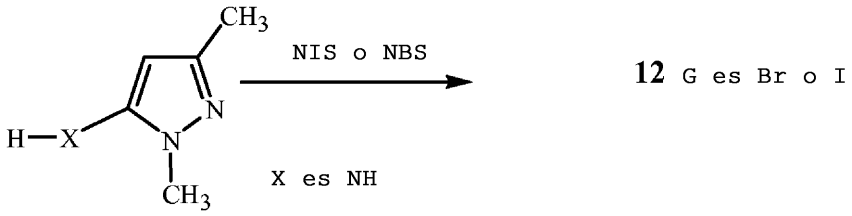
Esquema 9



13

Como se ilustra en el Esquema 10, en condiciones de reacción similares a las del método del Esquema 9, el pirazol de la Fórmula **14**, en donde X es NH, puede convertirse en los intermedios **12**, los cuales son útiles para preparar los compuestos de la Fórmula **4a** como se ilustra en el Esquema 8. El compuesto de la Fórmula, en donde X es NH, puede prepararse por los métodos conocidos en la técnica. Además, el compuesto de la Fórmula **14**, en donde X es NH, está disponible comercialmente.

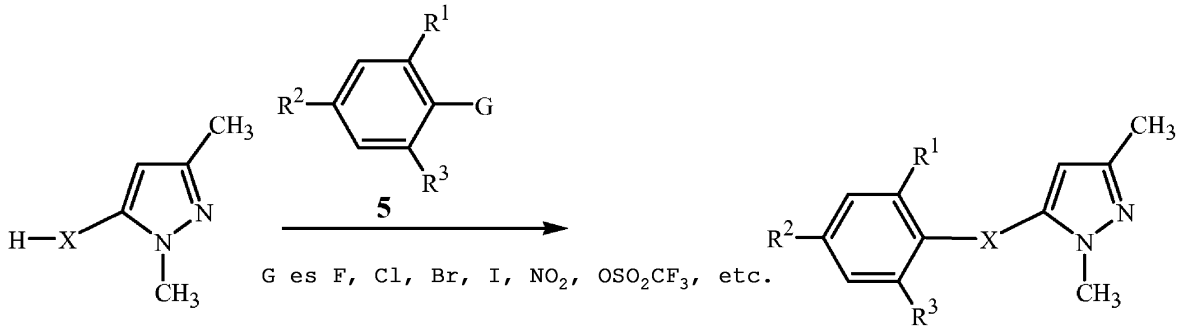
Esquema 10



14

Como se muestra en el Esquema 11, los compuestos de la Fórmula **13**, en donde X es O o NH, pueden prepararse de los compuestos correspondientes de la Fórmula **14**, mediante procedimientos análogos a los usados para el método del Esquema 2. El método del Esquema 11 se ilustra en la Etapa A del Ejemplo de síntesis 3. Los compuestos de la Fórmula **14** están disponibles comercialmente, o pueden prepararse mediante métodos conocidos en la técnica.

Esquema 11



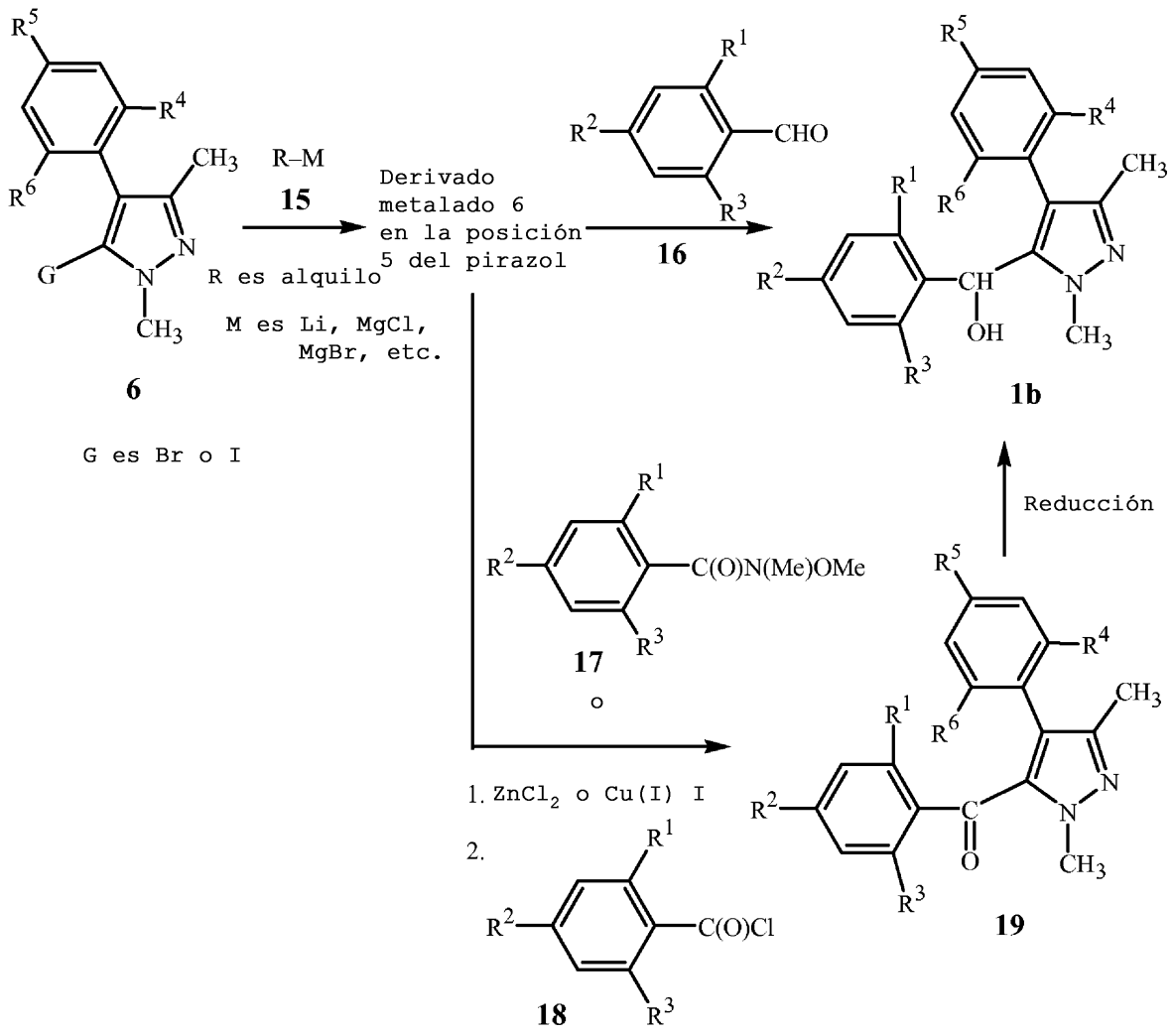
14 X es NH u O **13**

Como se muestra en el Esquema 12, los compuestos de la Fórmula **1b** (es decir, la Fórmula **1** en donde X es CHOH), pueden prepararse por medio del tratamiento de los compuestos de la Fórmula **6** con un reactivo organometálico (es decir, la Fórmula **15**), tal como alquil-litio, preferentemente *n*-butil-litio o un reactivo de alquilmagnesio, preferentemente, cloruro de isopropilmagnesio (opcionalmente, en un complejo con cloruro de

litio), seguido por la adición de un benzaldehído sustituido de la Fórmula **16**. Este método del Esquema 12 se ilustra en el Ejemplo de síntesis 5. Alternativamente, los compuestos de la Fórmula **1b** pueden prepararse mediante la reducción de cetonas de la Fórmula **1c**, mediante el uso de métodos estándares conocidos en la técnica (por ejemplo, borohidruro sódico en metanol o metanol). Las cetonas de la Fórmula **19** pueden prepararse mediante la reacción del mismo derivado de pirazol metalado del compuesto de la Fórmula **6**, con electrófilos de carbono de la Fórmula **17** o **18**. Las temperaturas de reacción pueden ser de −90 °C hasta el punto de ebullición del solvente de reacción; generalmente, se prefieren las temperaturas de −78 °C a la temperatura ambiente, entre las cuales se prefieren las temperaturas de −78 a −10 °C cuando se usa un reactivo de alquil-litio y, preferentemente, de −20 °C a la temperatura ambiente cuando se usan reactivos de alquilmagnesio. Son útiles varios solventes, tales como tolueno, éter etílico, tetrahidrofurano o dimetoximetano; preferentemente, el tetrahidrofurano anhidro. Ventajosamente, puede añadirse un segundo componente metálico, tal como cloruro de zinc, bromuro de zinc o una sal de cobre monovalente, tal como yoduro de cobre(I) o cianuro de cobre(I) antes del electrófilo, en los casos en los cuales el electrófilo es un compuesto de la Fórmula **18**. Los intermedios de carbonilo de la Fórmula **16**, **17** y

18 están disponibles comercialmente o pueden prepararse por medio de métodos conocidos en la técnica.

Esquema 12

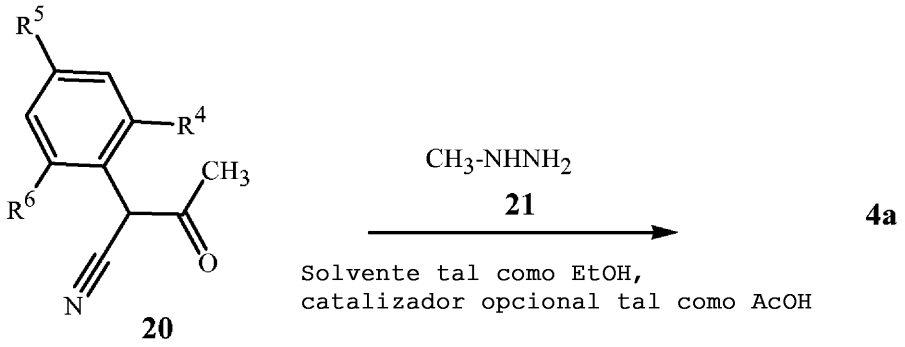


Una persona con experiencia en la técnica reconocerá que las reacciones análogas a las que se muestran en el Esquema 12 pueden usarse, además, con pirazoles que no tienen un sustituyente en la posición 4 y, de ese modo, producen

ciertos compuestos de la Fórmula **13** que son útiles en el método descrito en el Esquema 9.

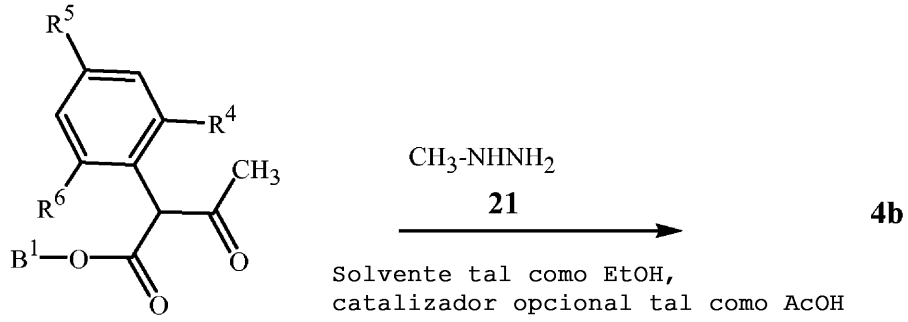
Los métodos generales útiles para preparar los 5-aminopirazoles de la Fórmula **4a** son bien conocidos en la técnica; ver, por ejemplo, *Journal für Praktische Chemie (Leipzig)* **1911**, *83*, 171 y *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 501. Tal método se ilustra en el Esquema 13. El método del Esquema 13 se ilustra en la Etapa A del presente Ejemplo de síntesis 1 y la Etapa C del presente Ejemplo de síntesis 2.

Esquema 13



De manera similar, los métodos generales útiles para preparar los 5-hidroxipirazoles de la Fórmula **4b** son bien conocidos en la técnica; ver, por ejemplo, *Annalen der Chemie* **1924**, *436*, 88. Tal método se ilustra en el Esquema 14. El método del Esquema 14 se ilustra en la Etapa C del presente Ejemplo de síntesis 6.

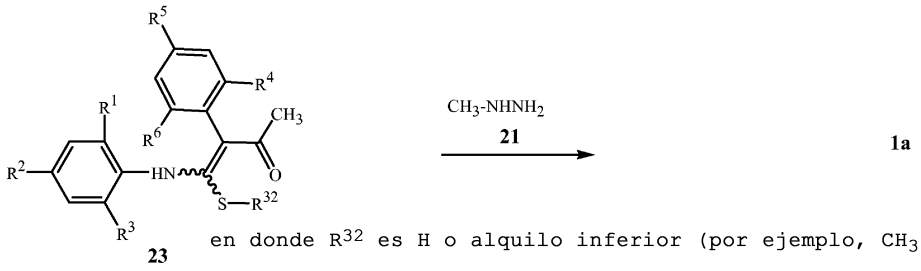
Esquema 14



22 B^1 es alquilo, arilo, bencilo, etc.

Como se muestra en el Esquema 15, los compuestos de la Fórmula **1a** (es decir, la Fórmula **1**, en donde X es NH) pueden prepararse por medio de la condensación de los compuestos de la Fórmula **23** con metilhidrazina (Fórmula **21**) en un solvente, tal como etanol o metanol y, opcionalmente, en presencia de un catalizador de ácidos o bases, tal como ácido acético, piperidina o metóxido de sodio, de conformidad con los procedimientos generales conocidos en la técnica. El método del Esquema 15 se ilustra en la Etapa B del Ejemplo de síntesis 4, y la Etapa C del Ejemplo de síntesis 7.

Esquema 15

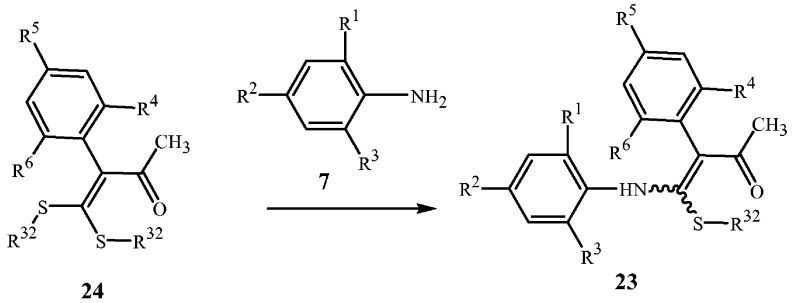


en donde R^{32} es H o alquilo inferior (por ejemplo, CH_3, CH_2CH_3 o $(CH_2)_2CH_3$)

De manera análoga al método del Esquema 15, los compuestos de la Fórmula **2**, en donde X es NH, pueden prepararse de manera similar por medio de la condensación de los compuestos de la Fórmula **23** con hidrazina. Este método se describe en *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, **2005** *41* (1), 105–110.

Tal como se muestra en el Esquema 16, los compuestos de la Fórmula **23** (en donde, R^{32} es H o alquilo inferior tal como CH_3, CH_2CH_3 o $(CH_2)_2CH_3$), pueden prepararse por medio de la reacción de los compuestos ditioacetal de cetena correspondientes de la Fórmula **24** con compuestos de la Fórmula **7**, opcionalmente, en presencia de una base, tal como hidruro sódico o cloruro de etil-magnesio, en solventes tales como tolueno, tetrahidrofurano o dimetoximetano, a temperaturas que varían de –10 °C al punto de ebullición del solvente. Véase, por ejemplo, *J. Heterocycl. Chem*. **1975**, *12*(1), 139. Los métodos útiles para preparar los compuestos de la Fórmula **24** son conocidos en la técnica.

Esquema 16

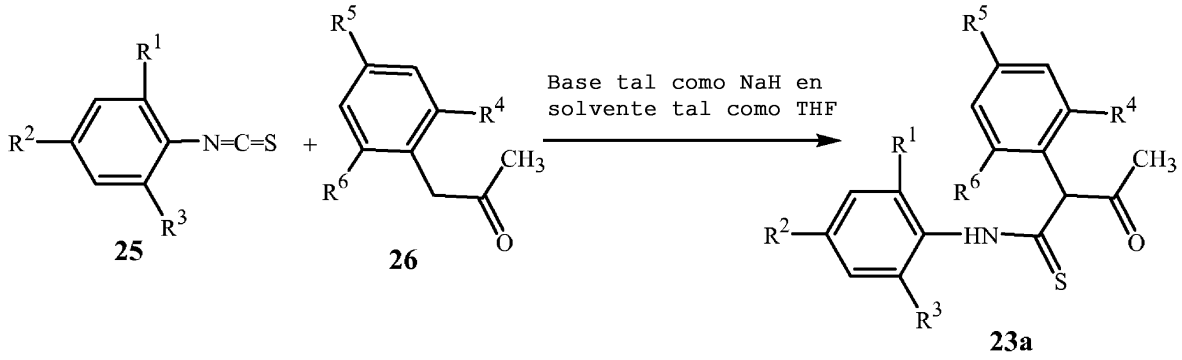


en donde R^{32} es H o alquilo inferior (por ejemplo, CH_3, CH_2CH_3 o $(CH_2)_2CH_3$)

Tal como se muestra en el Esquema 17, los compuestos de la Fórmula **23a** (es decir, el tautómero de la Fórmula **23**, en donde R^{32} es H) pueden prepararse por medio de la reacción de los compuestos de isotiocianato correspondientes de la Fórmula **25** con compuestos arilacetona de la Fórmula **26**; ver, por ejemplo, *Zhurnal Organicheskoi Khimii* **1982**, *18*(12), 2501. Las bases útiles para esta reacción incluyen hidruro sódico, bases de alcóxido (por ejemplo, *terc*-butóxido potásico o etóxido sódico), hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, carbonato potásico o bases de amina (por ejemplo, trietilamina o *N*,*N*-diisopropiletilamina). Son útiles diversos solventes, tales como tetrahidrofurano, éter, tolueno, *N*,*N*-dimetilformamida, alcoholes (por ejemplo, etanol), ésteres (por ejemplo, acetato de etilo o acetato de isopropilo) o mezclas de estos. Los solventes se eligen de modo que sean compatibles con la base seleccionada, tal como se conoce en la técnica. Las temperaturas de reacción pueden ser de −78 °C hasta el punto

de ebullición del solvente. Una mezcla útil de base y solvente es *terc*-butóxido de potasio en tetrahidrofurano, a la cual de −70 a 0 °C se añade una solución de un isotiocianato de la Fórmula **25**, y un compuesto carbonilo de la Fórmula **26**, que están combinados en una solución, o se añaden en forma separada, preferentemente por adición del compuesto carbonilo, seguido de la adición del isotiocianato. El método del Esquema 17 se ilustra en la Etapa A del Ejemplo de síntesis 4, y la Etapa C del Ejemplo de síntesis 7.

Esquema 17



Las cetotioamidas de la Fórmula **23a** pueden prepararse, además, cuando se permite que las cetoamidas correspondientes reaccionen con agentes sulfurantes, tales como el reactivo de Lawesson o P_2S_5; ver, por ejemplo, *Helv. Chim. Act.* **1998**, 81*(7)*, *1207*.

Una persona con experiencia en la técnica reconoce que varios grupos funcionales pueden convertirse en otros para

proporcionar diferentes compuestos de la Fórmula **1**. Por ejemplo, los intermediarios para la preparación de los compuestos de la Fórmula **1** pueden contener grupos nitro aromáticos, que pueden reducirse a grupos amino, y luego pueden convertirse mediante reacciones conocidas en la técnica, tal como la reacción de Sandmeyer, a varios haluros, para proporcionar los compuestos de la Fórmula **1**. Mediante reacciones similares conocidas, las aminas aromáticas (anilinas) pueden convertirse a través de sales de diazonio a fenoles, que luego pueden ser alquilatados para preparar los compuestos de la Fórmula **1** con sustituyentes alcoxi. De igual manera, los haluros aromáticos, tales como bromuros o yoduros preparados mediante la reacción de Sandmeyer, pueden reaccionar con alcoholes en condiciones catalizadas por cobre, tales como la reacción de Ullmann o modificaciones conocidas de esta, para proporcionar compuestos de la Fórmula **1** que contienen sustituyentes alcoxi. Adicionalmente, algunos grupos halógeno, tales como flúor o cloro, pueden desplazarse con alcoholes en condiciones básicas para proporcionar compuestos de la Fórmula **1** que contienen los sustituyentes alcoxi correspondientes.

Además, en muchos casos, las reacciones anteriores se pueden realizar en una secuencia alternativa, tal como la preparación de pirazoles 1*H* para usar en la reacción del Esquema 2 por medio de las reacciones ilustradas más adelante para la preparación general de los pirazoles sustituidos.

Se reconoce que algunos reactivos y condiciones de reacción descritos anteriormente para la preparación de compuestos de Fórmula **1** pueden no ser compatibles con ciertas funcionalidades presentes en los intermedios. En estos casos la incorporación de secuencias de protección/desprotección o las interconversiones de grupos funcionales en las síntesis facilitarán la obtención de los productos deseados. El uso y la selección de los grupos protectores serán evidentes para un experto en síntesis de sustancias químicas (ver, por ejemplo, Greene, T. W.; Wuts, P. G. M. *Protective Groups in Organic Synthesis*, 2.° ed.; Wiley: Nueva York, 1991). Una persona con experiencia en la técnica reconocerá que, en algunos casos, después de la introducción de un reactivo determinado, tal como se ilustra en cualquier esquema de reacción individual, puede ser necesario realizar etapas adicionales de síntesis de rutina no descritas en detalle, para completar la síntesis de los compuestos de la Fórmula **1**. Una persona con experiencia en la técnica reconocerá, además, que puede ser necesario combinar las etapas ilustradas en los esquemas de reacción anteriores en un orden distinto al que implica la secuencia determinada presentada para preparar los compuestos de Fórmula **1**. Una persona con experiencia en la técnica reconocerá además que los compuestos de la Fórmula **1** y los intermedios descritos en la presente pueden someterse a varias reacciones electrofílicas, nucleofílicas, radicales,

organometálicas, oxidación y reducción para adicionar sustituyentes o modificar los sustituyentes existentes.

Sin entrar en otros detalles innecesarios se considera que, basándose en la descripción precedente, una persona con experiencia en la técnica puede usar al máximo la presente invención. Por consiguiente, los siguientes ejemplos de síntesis deben interpretarse como meramente ilustrativos, sin limitar la descripción en ningún sentido. Las etapas de los siguientes ejemplos de síntesis ilustran un procedimiento para cada etapa de una transformación sintética total, y el material de partida para cada etapa puede no haberse preparado necesariamente mediante la ejecución de un preparativo específico cuyo procedimiento se describe en otros ejemplos o en otras etapas. Los porcentajes son en peso, excepto para las mezclas de solventes para cromatografía o en donde se indique de otra manera. Las partes y los porcentajes para las mezclas de solventes para cromatografía son en volumen, a menos que se indique de otra manera. Los espectros de ^{1}H NMR se reportan en ppm un campo debajo de tetrametilsilano en $CDCl_3$, a menos que se indique de otra manera; “s” significa singulete, “m” significa multiplete, “br s” significa singulete amplio. Los espectros de masa (MS) se reportan como el peso molecular del ion precursor de mayor abundancia isotópica (M+1) formado por la

adición de H^+ (peso molecular de 1) en la molécula, observada por espectrometría de masa con ionización química a presión atmosférica (AP^+), en donde "amu" significa unidades de masa atómica. La presencia de iones moleculares que contienen uno o más isótopos de peso atómico más alto de menor abundancia (por ejemplo, $^{37}C1$, ^{81}Br) no se reporta. "LC/MS" se refiere a la combinación de la separación física de compuestos químicos por cromatografía líquida y análisis de masa de los compuestos separados por espectrometría de masa.

Ejemplo de síntesis 1

Preparación de 4-(2-cloro-4-fluorofenil)-*N*-(2,6-difluoro-4-metoxifenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuestos 3)

Etapa A: Preparación de 4-[2-cloro-4-fluorofenil]-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina

Una suspensión de etóxido sódico sólido seco (Aldrich, 10,2 g, 150 mmol) en una mezcla de xilenos (60 ml) y anhidro (25 ml) se agitó a 70 °C, y una solución de 2-cloro-4-fluorobencenoacetonitrilo (16,96 g, 100 mmol) en una mezcla de acetato de etilo (30 ml) y se añadió etanol (5 ml) en gotas a la mezcla de reacción caliente durante 20 minutos. La mezcla de reacción se calentó a 75–78 °C durante 3 horas, y luego se dejó enfriar. Se añadió agua (50 ml) para disolver los sólidos. La mezcla se extrajo una vez con acetato de

etilo, y el extracto se descartó. La fase acuosa se acidificó a pH 2 por adición de ácido clorhídrico 1 N acuoso y, después, se extrajo con acetato de etilo (50 ml). La fase de acetato de etilo se secó ($MgSO_4$) y evaporó para proporcionar el producto intermedio α-acetil-2-cloro-4-fluorobencenacetonitrilo como un sólido (14,8 g).

Una porción del producto obtenido (4,61 g, 21,8 mmol) se agitó en etanol (15 ml), y se añadió ácido acético glacial (3 ml) y methihidrazina (1,17 ml, 21,8 mol). Esta mezcla de reacción se agitó y calentó a reflujo por una noche. La mezcla de reacción entonces se concentró bajo presión reducida, y el residuo resultante se trituró con acetato de etilo. Los sólidos resultantes se recolectaron en una frita de vidrio y se secaron al aire, para producir el compuesto del título como un sólido blanco (2,42 g).

^{1}H NMR δ 7,2–7,3 (m, 2H), 7,0 (m, 1H), 3,7 (s, 3H), 3,4 (br s, 2H), 2,1 (s, 3H). MS: 240 amu (AP^+).

Etapa B: Preparación de 5-bromo-4-(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol

Se añadió bromuro de cobre(II) (3,94 g, 17,7 mmol) a una solución de 4-[2-cloro-4-fluorofenil]-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (es decir, el producto de la Etapa A) (2,4 g, 10 mmol) en acetonitrilo (50 ml), y la mezcla se agitó y enfrió en un baño helado mientras se añadía nitrito de *terc*-butilo (90 % de grado técnico, 2,33 ml, 17,7 mmol)

en gotas durante 5 minutos. La mezcla de reacción se dejó entibiar lentamente hasta temperatura ambiente. Se añadió la solución de HCl acuosa (20 ml y, después, se añadió el acetato de etilo (20 ml). Esta mezcla se filtró a través de un auxiliar de filtro de diatomácea Celite® de 2 cm. La almohadilla del filtro se lavó con acetato de etilo (20 ml y las fases se separaron. La fase orgánica se lavó con solución acuosa de ácido clorhídrico 1,0 N y salmuera, se secó sobre MgSO4, y se concentró para obtener el compuesto del título como un semisólido naranja amarronado (2,8 g).

^{1}H NMR δ 7,18–7,25 (m, 2H), 7,04 (m, 1H), 3,89 (s, 3H), 2,14 (s, 3H).

Etapa C: Preparación de 4-(2-cloro-4-fluorofenil)-*N*-(2,6-difluoro-4-metoxifenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina

5-bromo-4-(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol (es decir, el producto de la Etapa B) (0,20 g, 0,66 mmol), acetato de paladio(II) (15 mg, 0,066 mmol), 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno (76 mg, 0,13 mmol) y carbonato potásico en polvo (1,8 g, 13 mmol) se combinaron en 1,4-dioxano anhidro (3 ml), y la mezcla se depuró con una corriente subsuperficial de gas N_2 durante 10 minutos. Se añadió 2,6-difluoro-4-metoxianilina (0,22 g, 1,3 mmol) en una porción, y la mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 22 horas. La mezcla de reacción se filtró a través del auxiliar de filtro de diatomácea Celite® y la almohadilla del

filtro se lavó con acetato de etilo (20 ml). El filtrado se lavó con agua (10) ml y salmuera (10 ml), se secó sobre MgSO4 y se concentró para obtener un residuo semisólido. Este residuo se purificó mediante cromatografía en columna a través de 5 g de gel de sílice eluido con un gradiente de hexanos/acetato de etilo (20:1 a 1:3) para producir el compuesto del título como un sólido marrón claro (48 mg).

^{1}H NMR δ 7,0–7,1 (m, 2H), 6,85 (m, 1H), 6,26 (m, 2H), 4,84 (br s, 1H), 3,78 (s, 3H), 3,66 (s, 3H), 2,08 (s, 3H). MS: 382 amu (AP^+).

Ejemplo de síntesis 2

Preparación de 4-(2,6-difluoro-4-metoxifenil)-1,3-dimetil-*N*-(2,4,6-trifluorofenil)-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 7)

Etapa A: Preparación de 2,6-difluoro-4-metoxibencenoacetonitrilo

Se añadió una solución de KCN (0,88 g, 13 mmol) disuelta en agua (2 ml) en gotas a una solución enfriada en un baño de agua de bromuro de 2,6-difluoro-4-metoxiencilo (2,50 g, 10,5 mmol) en *N*,*N*-dimetilformamida (10 ml). La mezcla de reacción se agitó durante 20 minutos. Se añadió agua (20 ml) y, después, la mezcla de reacción se vertió en solución acuosa saturada de $NaHCO_3$ (20 ml) y se extrajo con éter (50 ml). La fase orgánica se lavó con agua (5 x 25 ml), se secó sobre $MgSO_4$, y se concentró para producir un aceite que

se cristalizó al asentarse para proporcionar el compuesto del título como un sólido blanco (1,9 g).

^{1}H NMR δ 6,50 (m, 2H), 3,80 (s, 3H), 3,65 (s, 2H).

Etapa B: Preparación de α-acetil-2,6-difluoro-4-metoxibencenoacetonitrilo

Se agitó el etóxido sódico sólido (4,7 g, 66 mmol) en una mezcla de xileno (20 ml) y etanol (10 ml) y se calentó hasta 50 °C. Se añadió una solución de 2,6-difluoro-4-metoxibencenoacetonitrilo (es decir, el producto de la Etapa A) (8,0 g, 44 mmol) en acetato de etilo (10,4 ml) en gotas. La mezcla de reacción se calentó a 50 °C durante 4 h y, después, se enfrió hasta la temperatura ambiente. La mezcla de reacción se vertió en agua (100 ml y se extrajo con acetato de etilo (25 ml). La fase acuosa se acidificó con HCl 3 N acuoso hasta pH 4 y se extrajo con acetato de etilo (100 ml). Esta fase orgánica se lavó con agua (50 ml), salmuera (50 ml), después, se secó sobre $MgSO_4$ y se concentró para obtener el compuesto del título como un semisólido amarronado (8,0 g).

^{1}H NMR δ 6,56 (m, 2H), 4,86 (s, 1H), 3,83 (s, 3H), 2,40 (s, 3H).

Etapa C: Preparación de 4-(2,6-difluoro-4-metoxifenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina

α-acetil-2,6-difluoro-4-metoxibencenoacetonitrilo (es decir, el producto de la Etapa B) (8,03 g, 35,7 mmol) y ácido acético (5 ml) se agitaron en etanol (35 ml), y se añadió

metilhidrazina (1,91 ml, 35,7 mmol). La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 16 h, se enfrió y, después, se vertió en agua (100 ml). La mezcla resultante se extrajo con acetato de etilo (100 ml). La fase orgánica se lavó con NaOH 1 N acuoso (50 ml y luego con salmuera (50 ml), se secó sobre MgSO4 y se concentró para obtener un sólido. El sólido se disolvió en metanol, y la solución resultante se entibió a 45 °C. Se añadió agua (25 ml) en gotas, y la mezcla se dejó enfriar. El precipitado se recolectó en una frita de vidrio para producir el compuesto del título como un sólido blanco (3,88 g).

^{1}H NMR δ 6,55 (m, 2H), 3,81 (s, 3H), 3,67 (s, 3H), 3,43 (br s, 2H), 2,09 (s, 3H).

Etapa D: Preparación de 5-bromo-4-(2,6-difluoro-4-metoxifenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol

Se añadió bromuro de cobre(II) (3,81 g, 16,9 mmol) a una solución de 4-(2,6-difluoro-4-metoxifenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (es decir, el producto de la Etapa C) (3,88 g, 15,4 mmol) en acetonitrilo (50 ml), y la mezcla se agitó y enfrió en un baño helado mientras se añadía nitrito de *tert*-butilo (90 % de grado técnico, 3,54 ml, 26,9 mmol) en gotas durante 5 minutos. La mezcla de reacción se dejó entibiar lentamente hasta temperatura ambiente. Se añadió solución acuosa de ácido clorhídrico (25 ml), después se añadió acetato de etilo (25 ml), y la mezcla resultante se filtró a través de una almohadilla de 2 cm del auxiliar de

filtro de diatomácea Celite®. La almohadilla del filtro se lavó con acetato de etilo (50 ml) y las fases se separaron. La fase orgánica se lavó con solución de HCl 1 N acuosa (25) ml y salmuera (25 ml), se secó sobre MgSO4 y se concentró. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna a través de 24 g de gel de sílice eluido con un gradiente de hexanos/acetato de etilo (9:1 a 1:1) para producir el compuesto del título como un sólido blanco (3,25 g).

^{1}H NMR δ 6,54 (m, 2H), 3,88 (s, 3H), 3,83 (s, 3H), 2,16 (s, 3H).

Etapa E: Preparación de 4-(2,6-difluoro-4-metoxifenil)-1,3-dimetil-*N*-(2,4,6-trifluorofenil)-1*H*-pirazol-5-amina

5-bromo-4-(2,6-difluoro-4-metoxifenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol (es decir, el producto de la Etapa D) (0,30 g, 0,94 mmol), acetato de paladio(II) (20 mg, 0,090 mmol), 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno (0,11 g, 0,19 mmol) y carbonato potásico en polvo (2,6 g, 19 mmol) se combinaron en 1,4-dioxano anhidro (4 ml), y la mezcla resultante se depuró con una corriente subsuperficial de gas N_2 durante 10 minutos. Se añadió 2,4,6-trifluoroanilina (0,28 g, 1,9 mmol) en una porción, y la mezcla de reacción se calentó a reflujo en una atmósfera de nitrógeno durante 22 horas. La mezcla de reacción se enfrió y, después, se filtró a través de un auxiliar de filtro de diatomácea Celite®. La almohadilla del filtro se lavó con acetato de etilo (20 ml), y el filtrado se

lavó con agua (10 ml) y salmuera (10 ml), se secó sobre MgSO4 y se concentró para obtener un residuo semisólido. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna a través de 12 g de gel de sílice eluido con un gradiente de hexanos/acetato de etilo (20:1 a 1:3), para producir el compuesto del título como un semisólido (73 mg).

^{1}H NMR (acetona-d_6) δ 6,84 (br s, 1H), 6,68 (m, 2H), 6,43 (m, 2H), 3,77 (s, 3H), 3,75 (s, 3H), 1,99 (s, 3H). MS: 384 amu (AP^+).

Ejemplo de síntesis 3

Preparación de 4-[[4-(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-il]oxi]-3,5-difluorobenzonitrilo (Compuesto 13)

Etapa A: Preparación de 4-[(1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-il)oxi]-3,5-difluorobenzonitrilo

Se añadió carbonato potásico (1,38 g, 10 mmol) a una solución de 2,4-dihidro-2,5-dimetil-3*H*-pirazol-3-ona (0,70 g, 6,3 mmol) en *N*,*N*-dimetilformamida (15 ml). Se añadió 3,4,5-trifluorobenzonitrilo (0,94 g, 6,0 mmol), y la mezcla de reacción se calentó a 75 °C en una atmósfera de nitrógeno durante 16 horas, después, se dejó enfriar. La mezcla de reacción se dividió entre agua (60 ml y acetato de etilo (30 ml). La fase orgánica se lavó con agua (2 x 30 ml) y salmuera (30 ml), se secó sobre $MgSO_4$, y se concentró para

producir el compuesto del título como un aceite amarillo (1,38 g).

^{1}H NMR δ 7,36 (m, 2H), 5,24 (s, 1H), 3,78 (s, 3H), 2,16 (s, 3H).

Etapa B: Preparación de 3,5-difluoro-4-[(4-yodo-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-il)oxi]benzonitrilo

Se agitó una solución de 4-[(1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-il)oxi]-3,5-difluorobenzonitrilo (es decir, el producto de la Etapa A) (1,38 g, 5,5 mmol) en acetonitrilo (20 ml) a temperatura ambiente, y se añadió *N*-yodosuccinimida (1,35 g, 6,0 mmol) en una porción. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 2 h, se enfrió y, después, se vertió en agua (40 ml). La mezcla resultante se extrajo con acetato de etilo (40 ml). La fase orgánica se lavó con agua (20 ml) y solución saturada acuosa de NaHCO3 (20 ml), se secó sobre $MgSO_4$, y se concentró a presión reducida para producir el compuesto del título como un sólido amarronado (2,1 g).

^{1}H NMR (acetona-d_6) δ 7,80 (m, 2H), 3,82 (s, 3H), 2,09 (s, 3H). MS: 376 amu (AP^+).

Etapa C: Preparación de 4-[[4-(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-il]oxi]-3,5-difluorobenzonitrilo

A una solución de 3,5-difluoro-4-[(4-yodo-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-il)oxi]benzonitrilo (es decir, el producto de la Etapa B) (1,0 g, 2,67 mmol) en 1,4-dioxano (6 ml), se añadió ácido de 2-cloro-4-fluorobenzenoborónico (alternativamente

denominado ácido *B*-(2-cloro-4-fluorofenil)borónico) (0,93 g, 5,33 mmol), dicloro (bis)trifenilfosfina paladio(II) (alternativamente denominado dicloruro bis(trifenilfosfina)paladio(II)) (93 mg, 0,13 mmol), carbonato potásico (0,74 g, 5,33 mmol), y agua (4 ml). La mezcla resultante se calentó a reflujo durante 5 h, se dejó enfriar y se dividió entre el agua (20 ml y el acetato de etilo (20 ml). La capa orgánica se secó sobre $MgSO_4$ y se concentró. El residuo se purificó mediante cromatografía en gel de sílice con un gradiente de hexanos/acetato de etilo, para obtener el compuesto del título como un sólido blancuzco (110 mg).

^{1}H NMR δ 7,00–7,09 (m, 3H), 6,97 (m, 1H), 6,86 (m, 1H), 3,85 (s, 3H), 2,02 (s, 3H).

Ejemplo de síntesis 4

Preparación de 4-(2,4-diclorofenil)-*N*-(2,4-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 17)

Etapa A: Preparación de α-acetil-2,4-dicloro-*N*-(2,4-difluorofenil)bencenoetanotioamida

Se añadió isocianato de 2,4-difluorofenilo (0,27 ml, 2,0 mmol) en una suspensión agitada de hidruro sódico (60 % en aceite mineral) (112 mg, 2,8 mmol) en tetrahidrofurano anhidro (4 ml enfriado en un baño helado en una atmósfera de nitrógeno. Se añadió una solución de 1-(2,4-diclorofenil)-2-propanona (570 mg, 2,8 mmol) en tetrahidrofurano (4 ml) en gotas durante

5 minutos. La solución amarilla resultante se agitó a 5–10 °C durante 1 hora. Se añadió agua (10 ml cuidadosamente y la mezcla de reacción se extrajo con acetato de etilo (10 ml). La fase acuosa se acidificó hasta pH 3 con HCl 1 N acuoso y, después, se extrajo con acetato de etilo (20 ml). El extracto orgánico se lavó con agua (10 ml) y salmuera (10 ml), se secó sobre $MgSO_4$ y se concentró para obtener un sólido. El sólido se trituró con hexanos/acetato de etilo (2:1), se recolectó en una frita de vidrio y se secó al aire para producir el compuesto del título como un sólido blanco (240 mg). MS: 373 amu (AP^+).

Etapa B: Preparación de 4-(2,4-diclorofenil)-*N*-(2,4-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina

Se añadió ácido acético (50 µl) y metilhidrazina (41 µl) en una suspensión agitada de α-acetil-2,4-dicloro-*N*-(2,4-difluorofenil)bencenoetanotioamida (238 mg, 0,64 mmol) en etanol (4 ml). La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 2 h y se dejó enfriar. Después, la mezcla de reacción se diluyó con acetato de etilo (10 ml) y se lavó con NaOH 1 N acuoso (10 ml), agua (10 ml) y salmuera (10 ml), se secó sobre $MgSO_4$ y se concentró para obtener un residuo sólido. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna a través de 5 g de gel de sílice con un gradiente de hexanos/acetato de etilo (2:1 a 1:1) para producir el compuesto del título como un sólido (170 mg).

^{1}H NMR δ 7,43 (s, 1H), 7,19 (m, 1H), 7,07 (m, 1H), 6,78 (m, 1H), 6,62 (m, 1H), 6,37 (m, 1H), 5,22 (br s, 1H), 3,70 (s, 3H), 2,18 (s, 3H). MS: 368 amu (AP^+).

Ejemplo de síntesis 5

Preparación de 4-(2-cloro-4-fluorofenil)-α-(2,4-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-metanol (Compuesto 122)

Se disolvió 5-bromo-4-(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol (es decir, el producto del Ejemplo de síntesis 1, Etapa B) (0,25 g, 0,82 mmol) en tetrahidrofurano anhidro (12 ml), y la mezcla se enfrió en un baño helado/acetona seco en una atmósfera de nitrógeno. Se añadió una solución de hexano de *n*-butil-litio (2,0 M, 0,49 ml, 0,98 mmol) en gotas durante 5 minutos. Después de 15 minutos se añadieron lentamente gotas de una solución de 2,4-difluorobenzaldehído (0,09 ml, 0,82 mmol) en tetrahidrofurano anhidro (3 ml de modo que la solución de color rojo oscuro se aclaró hasta un color amarillo. Después de 45 minutos, la mezcla de reacción se enfrió mediante la adición de solución acuosa saturada de NH_4Cl (~20 ml) y se dejó entibiar a temperatura ambiente. Esta mezcla se extrajo con acetato de etilo, y la fase orgánica se lavó con solución acuosa saturada de NH_4Cl (25 ml) y con salmuera, se secó sobre Na_2SO_4 y se concentró para obtener un residuo viscoso. Este residuo se purificó mediante cromatografía en columna a través de gel

de sílice eluido con un gradiente de acetato de etilo en hexano (7 % a 10 %) para producir el producto del título como un compuesto semisólido blanco (109 mg).

^{1}H NMR δ 7,5 (m, 1H), 7,1 (m, 2H), 7,0 (m, 1H), 6,85 (m, 2H), 6,0 (br s, 1H), 5,9 (s, 1H), 3,8 (s, 3H), 2,1 (s, 3H). MS: 367 amu (AP^+).

Ejemplo de síntesis 6

Preparación de 4-[[1,3-dimetil-4-(2,4,6-trifluorofenil)-1*H*-pirazol-5-il]oxi]-3,5-difluorobenzonitrilo (Compuesto 8)

Etapa A: Preparación de 2,4,6-trifluorobencenoacetato de metilo

Se agitó una solución de ácido 2,4,6-trifluorobenzenoacético (5,00 g, 26,3 mmol) en metanol (25 ml) a temperatura ambiente, y se añadió cloruro de tionilo (6 ml, ~3 eq.) en gotas, de modo que la temperatura de la mezcla de reacción alcanzó los 60 °C. La mezcla de reacción se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se agitó durante 3 horas. Se añadió agua (25 ml con enfriamiento en hielo. La mezcla se extrajo con acetato de etilo (2 x 100 ml). Las fases orgánicas combinadas se lavaron secuencialmente con agua (2x), solución de bicarbonato de sodio acuosa saturada y salmuera, y luego se secó ($MgSO_4$). La concentración proporcionó el compuesto del título como un aceite transparente (5,38 g).

^{1}H NMR δ 6,68 (m, 2H), 3,72 (s, 3H), 3,66 (s, 2H).

Etapa B: Preparación de α-acetil-2,4,6-trifluorobencenoacetato de metilo

A una solución de tetrahidrofurano de bis(trimetilsilil)amida de litio (1,0 M, 21,0 ml) disponible comercialmente, agitada en una atmósfera de nitrógeno y enfriada a una temperatura interna de −65 °C, se añadió una solución de 2,4,6-trifluorobencenoacetato de metilo (es decir, el producto de la Etapa A) (2,04 g, 10,0 mmol) disuelto en tetrahidrofurano seco (10 ml) en gotas durante 30 minutos. La mezcla de reacción se agitó durante otros 30 minutos y, después, mientras la temperatura se mantenía en −65 °C, se añadió una solución de cloruro de acetilo destilada fresca (0,80 ml, 11 mmol) en tetrahidrofurano seco (3 ml) en gotas. La mezcla de reacción se dejó entibiar lentamente hasta temperatura ambiente y, después, se añadió agua (30 ml). La mezcla resultante se extrajo con acetato de etilo (60 ml). La fase acuosa se acidificó con ácido clorhídrico 1 N y se extrajo con acetato de etilo (60 ml). Se retuvo solamente el primer extracto de acetato de etilo, ya que el análisis cromatográfico de la capa delgada mostró que el segundo extracto contenía impurezas polares aparentes, además del producto adicional deseado. Este primer extracto de acetato de etilo se lavó, además, secuencialmente con ácido clorhídrico 1 N, agua y

salmuera, se secó en ($MgSO_4$), y se concentró para proporcionar el compuesto del título como un aceite transparente (1,86 g).

^{1}H NMR δ 6,69 (m, 2H), 3,7 (m, 1H y s, 3H), 1,87 (s, 3 H); las resonancias menores a 13,2 ppm y 4,9 ppm indicaron la presencia de un tautómero enólico.

Etapa C: Preparación de 1,3-dimetil-4-(2,4,6-trifluorofenil)-1*H*-pirazol-5-ol

A una solución de α-acetil-2,4,6-trifluorobencenoacetato de metilo (es decir, el producto de la Etapa B) (2,46 g, 10,0 mmol) en metanol (15 ml) se añadió metilhidrazina (0,665 ml, 12,5 mmol), y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 3 días. Se añadió solución de ácido cítrico acuosa (1 M, 10 ml y, después, se añadió agua (50 ml). La mezcla se extrajo con acetato de etilo (2 x 50 ml). Los extractos de acetato de etilo combinados se lavaron secuencialmente con agua y salmuera, se secaron ($MgSO_4$), y se concentraron para obtener un sólido amarillo. Este sólido se suspendió en un volumen pequeño de acetato de etilo (aproximadamente 5 ml), se añadió gradualmente un volumen igual de hexanos, y la suspensión se agitó durante 30 minutos. El componente sólido se recolectó en una frita de vidrio, se lavó con porciones pequeñas de acetato de etilo/ hexanos (1:1 y 1:2 v:v) y se dejó secar al aire para proporcionar un sólido blanco (1,02 g). La evaporación del líquido principal y el tratamiento del residuo resultante con

pequeños volúmenes de acetato de etilo y hexanos, tal como se describió anteriormente, proporcionó 0,13 g adicionales de sólido que contenía el producto del título (1,15 g total). El análisis de los sólidos combinados mediante LC/MS mostró un primer componente de masa 242 (AP^+) y un componente menor, que posteriormente se eluye por fase reversa LC, que también tiene una masa de 242 (AP^+), y llega a ser, de esta manera, un regioisómero del compuesto del título. La relación aparente de los componentes era de 94:6.

^{1}H NMR (acetona-d_6) δ 6,95 (m, 2H), 3,52 (s, 3H), 1,98 (s, 3H); No se observó la resonancia de 5-hidroxi en este solvente.

Etapa D: Preparación de 4-[[1,3-dimetil-4-(2,4,6-trifluorofenil)-1*H*-pirazol-5-il]oxi]-3,5-difluorobenzonitrilo

Una solución de 1,3-dimetil-4-(2,4,6-trifluorofenil)-1*H*-pirazol-5-ol (es decir, el producto de la Etapa C) (104 mg, 0,43 mmol) en anhidro *N*,*N*-dimetilformamida (2,5 ml) se enfrió en un baño helado en una atmósfera de nitrógeno, y se añadió hidruro sódico (60 % suspensión en aceite mineral, 20 mg, 0,46 mmol) en una porción. Luego de 15 minutos, se añadió 3,4,5-trifluorobenzonitrilo (101 mg, 0,64 mmol) en una porción. Se dejó que la mezcla de reacción alcanzara la temperatura ambiente, y luego se calentó a 40° durante 2,5 horas. Se añadió agua (~10 ml), y la mezcla se extrajo con

acetato de etilo (2 x ~10 ml). Los extractos de acetato de etilo combinados se lavaron secuencialmente con agua (3 x 10 ml) y salmuera, se secaron ($MgSO_4$), y se concentraron bajo presión reducida. La cromatografía en gel de sílice (5 g), que se eluye con una mezcla 2:1 de hexanos–acetato de etilo, produce un producto (51 mg) que contiene el título del compuesto en una mezcla 92:8 con su regioisómero.

^{1}H NMR δ 7,1 (m, 2H), 6,5–6,6 (m, 2H), 3,85 (s, 3H), 2,05 (s, 3H). MS: 380 amu (AP+).

Ejemplo de síntesis 7

Preparación de 4-(2-bromo-4-fluorofenil)-*N*-(2-cloro-6-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina (Compuesto 240)

Etapa A: Preparación de 1-(2-bromo-4-fluorofenil)-2-propanona

Se combinó una solución de metóxido en metanol (25 %, 34 ml, 157 mmol) con tolueno (200 ml). Luego, el metanol de destiló a 90 °C con una trampa de Dean-Stark. Después que la solución se enfrió a 70 °C, se añadió 2-bromo-4-fluorobencenoacetonitrilo (21,4 g, 100 mmol) disuelto en acetato de etilo (40 ml) de un embudo de decantación durante 20 minutos, con agitación mecánica. En ese momento se añadió tolueno (150 ml) adicional, para facilitar la agitación de un precipitado rosado suave voluminoso. La mezcla de reacción se vertió en agua, y se separó la fase orgánica. La fase acuosa

se acidificó y se extrajo con acetato de etilo. La fase de acetato de etilo se secó y concentró bajo presión reducida, para proporcionar el compuesto intermedio α-acetil-2-bromo-4-fluorobenzenoacetonitrilo como un aceite crudo.

El aceite crudo se disolvió en ácido sulfúrico (60 %, 170 ml), y se calentó a reflujo durante 6,5 horas. La mezcla de reacción, entonces, se extrajo con hexanos (2 x 100 ml), y los extractos combinados de hexano se lavaron con agua y salmuera, se secaron ($MgSO_4$) y se concentraron bajo presión reducida, para producir el compuesto del título como un aceite amarillo (14,7 g), que se usó sin purificación adicional en la Etapa C.

^{1}H NMR δ 7,33 (m, 1H), 7,18 (m, 1H), 7,01 (m, 1H), 3,85 (s, 2H), 2,23 (s, 3H).

Etapa B: Preparación de 1-cloro-3-fluoro-2-isotiocianatobenceno

A una solución de 2-cloro-6-fluorobencenamina (5,0 g, 34 mmol) en clorobenceno (52 ml) se añadió dicloruro carbonotioico (tiofosgeno) (5,1 g, 45 mmol) y DMF (0,27 ml). La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 2 horas, y luego se concentró para obtener el compuesto del título como un aceite marrón (6,15 g), que se usó en la Etapa C sin purificación adicional.

^{1}H NMR δ 7,18 (m, 2H), 7,07 (m, 1H).

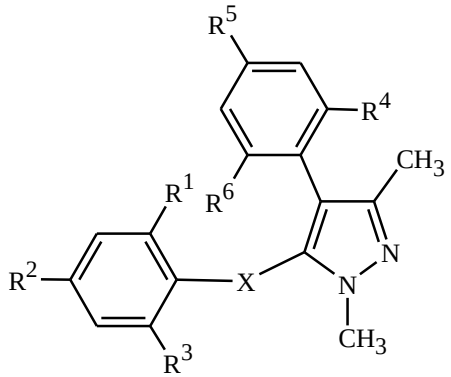
Etapa C: Preparación de 4-(2-bromo-4-fluorofenil)-*N*-(2-cloro-6-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina

A una solución de *terc*-butóxido potásico (0,41 g, 3,3 mmol) en THF (20 ml) a 0 °C se añadió una solución de 1-(2-bromo-4-fluorofenil)-2-propanona (es decir, el producto de la Etapa A) (0,70 g, 3,0 mmol) en THF (10 ml) durante 5 minutos. Se continuó agitando durante 1 hora y, después, se redujo la temperatura a −10 °C. Se añadió una solución de 1-cloro-3-fluoro-2-isotiocianatobenceno (es decir, el producto de la Etapa B) (0,57 g, 3,0 mmol) en THF (10 ml) durante 6 minutos, y se continuó la agitación durante 15 minutos. Se añadió yodometano (0,54 g, 3,8 mmol), y se retiró el baño de enfriamiento para proporcionar una mezcla de reacción con el compuesto intermedio α-acetil-2-bromo-*N*-(2-cloro-6-fluorofenol)-4-fluorobencenoetanetioamida. Luego de 5 minutos, se añadió agua (0,2 ml, 11 mmol), ácido acético glacial (0,53 ml, 9,1 mmol) y metilhidrazina (0,81 ml, 15 mmol) en sucesión rápida, y la mezcla de reacción de calentó a reflujo durante 6 horas. La mezcla de reacción cruda, entonces, se concentró bajo presión reducida y se purificó por MPLC (0 a 100 % acetato de etilo en hexanos como eluyente) para proporcionar el producto del título, un compuesto de la presente invención, como un sólido blancuzco (0,55 g).

^{1}H NMR δ 7,24 (m, 1H), 7,04 (m, 1H), 6,95 (m, 1H), 6,87 (m, 1H), 6,78 (m, 1H), 6,68 (m, 1H), 5,45 (d, 1H), 3,80 (s, 3H), 2,10 (s, 3H).

Por medio de los procedimientos descritos en la presente invención combinados con métodos conocidos en la técnica se pueden preparar los compuestos descritos en las siguientes tablas. En las tablas que figuran a continuación se usan las siguientes abreviaturas: Me significa metilo, MeO significa metoxi, EtO significa etoxi, y CN significa ciano. Por la simetría, R^1 puede intercambiarse con R^3, y R^4 puede intercambiarse con R^6, si las definiciones de R^1, R^3, R^4 y R^6 lo permiten.

Tabla 1



R^4 es F, R^5 es H, R^6 es H, y X es NH.

R^1	R^2	R^3	R^1	R^2	R^3
F	H	H	F	H	F
F	F	H	F	F	F
F	CN	F	F	MeO	F
F	EtO	F	F	Cl	H
F	Cl	Cl	F	H	Cl
F	Br	H	F	H	Br
F	Cl	F	F	Br	F
F	I	H	F	F	I
F	I	F	F	CN	H
F	MeO	H	F	EtO	H
Cl	H	H	Cl	H	Cl
Cl	Cl	H	Cl	Cl	Cl
Cl	CN	Cl	Cl	MeO	Cl
Cl	EtO	Cl	Cl	F	H
Cl	F	F	Cl	F	Cl
Cl	Br	H	Cl	H	Br
Cl	Br	Br	Cl	Br	Cl
Cl	I	H	Cl	CN	H
Cl	MeO	H	Cl	EtO	H
Br	H	H	Br	F	H
Br	Cl	H	Br	Br	H
Br	F	F	Br	Br	F
Br	Cl	F	Br	F	Cl

Br	Cl	Cl	Br	F	Br
Br	CN	Br	Br	MeO	Br
Br	EtO	Br	Br	CN	H
Br	MeO	H	Br	EtO	H
Br	I	H	I	H	H
I	F	H	I	F	F
I	Cl	F	I	Cl	Cl
Br	H	Cl	Br	H	Br
I	H	F	I	H	Cl
Me	H	H	Me	H	F
Me	F	H	Me	F	F
Me	CN	F	Me	MeO	F
Me	EtO	F	Me	Cl	H
Me	Cl	Cl	Me	H	Cl
Me	Br	H	Me	H	Br
Me	Cl	F	Me	Br	F
Me	I	H	Me	F	I
Me	I	F	Me	CN	H
Me	MeO	H	Me	EtO	H
Me	H	Me	Me	Cl	Me

La presente descripción incluye, además, las Tablas 2 a 180, cada una de las cuales se construye igual que la Tabla 1 anterior, excepto que el encabezamiento de la fila en la Tabla 1 (es decir, “R^4 es F, R^5 es H, R^6 es H, y X es NH.”) se

remplaza con el encabezamiento de la fila respectiva como se muestra más adelante. Por ejemplo, en la Tabla 2 el encabezamiento de la fila es "R^4 es F, R^5 es H, R^6 es F, y X es NH.", y R^4, R^5, y R^6 son como se definieron en la Tabla 1 anterior. Así, la primera entrada en la Tabla 2 describe específicamente 4-(2,6-difluorofenil)-*N*-(2-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina).

Tabla	Título de la fila	Tabla	Título de la fila
2	R^4 es F, R^5 es H, R^6 es F, y X es NH.	92	R^4 es Cl, R^5 es F, R^6 es H, y X es O.
3	R^4 es F, R^5 es H, R^6 es Cl, y X es NH.	93	R^4 es Cl, R^5 es F, R^6 es Cl, y X es O.
4	R^4 es F, R^5 es H, R^6 es Br, y X es NH.	94	R^4 es Cl, R^5 es I, R^6 es H, y X es O.
5	R^4 es F, R^5 es Br, R^6 es H, y X es NH.	95	R^4 es Cl, R^5 es EtO, R^6 es Cl, y X es O.
6	R^4 es F, R^5 es Br, R^6 es F, y X es NH.	96	R^4 es Cl, R^5 es EtO, R^6 es H, y X es O.
7	R^4 es F, R^5 es Cl, R^6 es Cl, y X es NH.	97	R^4 es Cl, R^5 es MeO, R^6 es Cl, y X es O.
8	R^4 es F, R^5 es Cl, R^6 es F, y X es NH.	98	R^4 es Cl, R^5 es MeO, R^6 es H, y X es O.
9	R^4 es F, R^5 es Cl, R^6 es H, y X es NH.	99	R^4 es Br, R^5 es H, R^6 es H, y X es O.

		R^4 es F, R^5 es -CN, R^6			R^4 es Br, R^5 es Br, R^6
	10	es F, y X es NH.		100	es H, y X es O.
		R^4 es F, R^5 es -CN, R^6			R^4 es Br, R^5 es Br, R^6
	11	es H, y X es NH.		101	es F, y X es O.
		R^4 es F, R^5 es F, R^6			R^4 es Br, R^5 es Cl, R^6
	12	es H, y X es NH.		102	es H, y X es O.
		R^4 es F, R^5 es F, R^6			R^4 es Br, R^5 es Cl, R^6
	13	es F, y X es NH.		103	es F, y X es O.
		R^4 es F, R^5 es F, R^6			R^4 es Br, R^5 es Cl, R^6
	14	es I, y X es NH.		104	es Cl, y X es O.
		R^4 es F, R^5 es I, R^6			R^4 es Br, R^5 es CN, R^6
	15	es H, y X es NH.		105	es Br, y X es O.
		R^4 es F, R^5 es I, R^6			R^4 es Br, R^5 es CN, R^6
	16	es F, y X es NH.		106	es H, y X es O.
		R^4 es F, R^5 es EtO, R^6			R^4 es Br, R^5 es F, R^6 es
	17	es F, y X es NH.		107	F, y X es O.
		R^4 es F, R^5 es EtO, R^6			R^4 es Br, R^5 es F, R^6 es
	18	es H, y X es NH.		108	H, y X es O.
		R^4 es F, R^5 es MeO, R^6			R^4 es Br, R^5 es F, R^6 es
	19	es F, y X es NH.		109	Cl, y X es O.
		R^4 es F, R^5 es MeO, R^6			R^4 es Br, R^5 es F, R^6 es
	20	es H, y X es NH.		110	Br, y X es O.
		R^4 es Cl, R^5 es H, R^6			R^4 es Br, R^5 es I, R^6 es
	21	es H, y X es NH.		111	H, y X es O.

		R^4 es Cl, R^5 es H, R^6		R^4 es Br, R^5 es EtO, R^6
	22	es Cl, y X es NH.	112	es Br, y X es O.
		R^4 es Cl, R^5 es H, R^6		R^4 es Br, R^5 es EtO, R^6
	23	es Br, y X es NH.	113	es H, y X es O.
		R^4 es Cl, R^5 es Br, R^6		R^4 es Br, R^5 es MeO, R^6
	24	es H, y X es NH.	114	es Br, y X es O.
		R^4 es Cl, R^5 es Br, R^6		R^4 es Br, R^5 es MeO, R^6
	25	es Br, y X es NH.	115	es H, y X es O.
		R^4 es Cl, R^5 es Br, R^6		R^4 es I, R^5 es H, R^6 es
	26	es Cl, y X es NH.	116	H, y X es O.
		R^4 es Cl, R^5 es Cl, R^6		R^4 es I, R^5 es Cl, R^6 es
	27	es H, y X es NH.	117	F, y X es O.
		R^4 es Cl, R^5 es Cl, R^6		R^4 es I, R^5 es Cl, R^6 es
	28	es Cl, y X es NH.	118	Cl, y X es O.
		R^4 es Cl, R^5 es -CN,		R^4 es I, R^5 es F, R^6 es
	29	R^6 es Cl, y X es NH.	119	H, y X es O.
		R^4 es Cl, R^5 es -CN,		R^4 es I, R^5 es F, R^6 es
	30	R^6 es H, y X es NH.	120	F, y X es O.
		R^4 es Cl, R^5 es F, R^6		R^4 es F, R^5 es H, R^6 es
	31	es F, y X es NH.	121	H, y X es CHOH.
		R^4 es Cl, R^5 es F, R^6		R^4 es F, R^5 es H, R^6 es
	32	es H, y X es NH.	122	F, y X es CHOH.
		R^4 es Cl, R^5 es F, R^6		R^4 es F, R^5 es H, R^6 es
	33	es Cl, y X es NH.	123	Cl, y X es CHOH.

		R^4 es Cl, R^5 es I, R^6			R^4 es F, R^5 es H, R^6 es
	34	es H, y X es NH.		124	Br, y X es CHOH.
		R^4 es Cl, R^5 es EtO,			R^4 es F, R^5 es Br, R^6 es
	35	R^6 es Cl, y X es NH.		125	H, y X es CHOH.
		R^4 es Cl, R^5 es EtO,			R^4 es F, R^5 es Br, R^6 es
	36	R^6 es H, y X es NH.		126	F, y X es CHOH.
	37	R^4 es Cl, R^5 es MeO,		127	R^4 es F, R^5 es Cl, R^6 es
		R^6 es Cl, y X es NH.			Cl, y X es CHOH.
	38	R^4 es Cl, R^5 es MeO,		128	R^4 es F, R^5 es Cl, R^6 es
		R^6 es H, y X es NH.			F, y X es CHOH.
		R^4 es Br, R^5 es H, R^6			R^4 es F, R^5 es Cl, R^6 es
	39	es H, y X es NH.		129	H, y X es CHOH.
		R^4 es Br, R^5 es Br, R^6			R^4 es F, R^5 es CN, R^6 es
	40	es H, y X es NH.		130	F, y X es CHOH.
		R^4 es Br, R^5 es Br, R^6			R^4 es F, R^5 es CN, R^6 es
	41	es F, y X es NH.		131	H, y X es CHOH.
		R^4 es Br, R^5 es Cl, R^6			R^4 es F, R^5 es F, R^6 es
	42	es H, y X es NH.		132	H, y X es CHOH.
		R^4 es Br, R^5 es Cl, R^6			R^4 es F, R^5 es F, R^6 es
	43	es F, y X es NH.		133	F, y X es CHOH.
		R^4 es Br, R^5 es Cl, R^6			R^4 es F, R^5 es F, R^6 es
	44	es Cl, y X es NH.		134	I, y X es CHOH.
	45	R^4 es Br, R^5 es -CN,		135	R^4 es F, R^5 es I, R^6 es
		R^6 es Br, y X es NH.			H, y X es CHOH.

		R^4 es Br, R^5 es -CN,			R^4 es F, R^5 es I, R^6 es
	46	R^6 es H, y X es NH.		136	F, y X es CHOH.
		R^4 es Br, R^5 es F, R^6			R^4 es F, R^5 es EtO, R^6
	47	es F, y X es NH.		137	es F, y X es CHOH.
		R^4 es Br, R^5 es F, R^6			R^4 es F, R^5 es EtO, R^6
	48	es H, y X es NH.		138	es H, y X es CHOH.
		R^4 es Br, R^5 es F, R^6			R^4 es F, R^5 es MeO, R^6
	49	es Cl, y X es NH.		139	es F, y X es CHOH.
		R^4 es Br, R^5 es F, R^6			R^4 es F, R^5 es MeO, R^6
	50	es Br, y X es NH.		140	es H, y X es CHOH.
		R^4 es Br, R^5 es I, R^6			R^4 es Cl, R^5 es H, R^6 es
	51	es H, y X es NH.		141	H, y X es CHOH.
		R^4 es Br, R^5 es EtO,			R^4 es Cl, R^5 es H, R^6 es
	52	R^6 es Br, y X es NH.		142	Cl, y X es CHOH.
		R^4 es Br, R^5 es EtO,			R^4 es Cl, R^5 es H, R^6 es
	53	R^6 es H, y X es NH.		143	Br, y X es CHOH.
	54	R^4 es Br, R^5 es MeO,		144	R^4 es Cl, R^5 es Br, R^6
		R^6 es Br, y X es NH.			es H, y X es CHOH.
	55	R^4 es Br, R^5 es MeO,		145	R^4 es Cl, R^5 es Br, R^6
		R^6 es H, y X es NH.			es Br, y X es CHOH.
		R^4 es I, R^5 es H, R^6			R^4 es Cl, R^5 es Br, R^6
	56	es H, y X es NH.		146	es Cl, y X es CHOH.
		R^4 es I, R^5 es Cl, R^6			R^4 es Cl, R^5 es Cl, R^6
	57	es F, y X es NH.		147	es H, y X es CHOH.

		R^4 es I, R^5 es Cl, R^6			R^4 es Cl, R^5 es Cl, R^6
	58	es Cl, y X es NH.		148	es Cl, y X es CHOH.
		R^4 es I, R^5 es F, R^6			R^4 es Cl, R^5 es CN, R^6
	59	es H, y X es NH.		149	es Cl, y X es CHOH.
		R^4 es I, R^5 es F, R^6			R^4 es Cl, R^5 es CN, R^6
	60	es F, y X es NH.		150	es H, y X es CHOH.
		R^4 es F, R^5 es H, R^6			R^4 es Cl, R^5 es F, R^6 es
	61	es H, y X es O.		151	F, y X es CHOH.
		R^4 es F, R^5 es H, R^6			R^4 es Cl, R^5 es F, R^6 es
	62	es F, y X es O.		152	H, y X es CHOH.
		R^4 es F, R^5 es H, R^6			R^4 es Cl, R^5 es F, R^6 es
	63	es Cl, y X es O.		153	Cl, y X es CHOH.
		R^4 es F, R^5 es H, R^6			R^4 es Cl, R^5 es I, R^6 es
	64	es Br, y X es O.		154	H, y X es CHOH.
		R^4 es F, R^5 es Br, R^6			R^4 es Cl, R^5 es EtO, R^6
	65	es H, y X es O.		155	es Cl, y X es CHOH.
		R^4 es F, R^5 es Br, R^6			R^4 es Cl, R^5 es EtO, R^6
	66	es F, y X es O.		156	es H, y X es CHOH.
	67	R^4 es F, R^5 es Cl, R^6		157	R^4 es Cl, R^5 es MeO, R^6
		es Cl, y X es O.			es Cl, y X es CHOH.
		R^4 es F, R^5 es Cl, R^6			R^4 es Cl, R^5 es MeO, R^6
	68	es F, y X es O.		158	es H, y X es CHOH.
		R^4 es F, R^5 es Cl, R^6			R^4 es Br, R^5 es H, R^6 es
	69	es H, y X es O.		159	H, y X es CHOH.

		R^4 es F, R^5 es CN, R^6			R^4 es Br, R^5 es Br, R^6
	70	es F, y X es O.		160	es H, y X es CHOH.
		R^4 es F, R^5 es CN, R^6			R^4 es Br, R^5 es Br, R^6
	71	es H, y X es O.		161	es F, y X es CHOH.
		R^4 es F, R^5 es F, R^6			R^4 es Br, R^5 es Cl, R^6
	72	es H, y X es O.		162	es H, y X es CHOH.
		R^4 es F, R^5 es F, R^6			R^4 es Br, R^5 es Cl, R^6
	73	es F, y X es O.		163	es F, y X es CHOH.
		R^4 es F, R^5 es F, R^6			R^4 es Br, R^5 es Cl, R^6
	74	es I, y X es O.		164	es Cl, y X es CHOH.
		R^4 es F, R^5 es I, R^6			R^4 es Br, R^5 es CN, R^6
	75	es H, y X es O.		165	es Br, y X es CHOH.
		R^4 es F, R^5 es I, R^6			R^4 es Br, R^5 es CN, R^6
	76	es F, y X es O.		166	es H, y X es CHOH.
		R^4 es F, R^5 es EtO, R^6			R^4 es Br, R^5 es F, R^6 es
	77	es F, y X es O.		167	F, y X es CHOH.
		R^4 es F, R^5 es EtO, R^6			R^4 es Br, R^5 es F, R^6 es
	78	es H, y X es O.		168	H, y X es CHOH.
		R^4 es F, R^5 es MeO, R^6			R^4 es Br, R^5 es F, R^6 es
	79	es F, y X es O.		169	Cl, y X es CHOH.
		R^4 es F, R^5 es MeO, R^6			R^4 es Br, R^5 es F, R^6 es
	80	es H, y X es O.		170	Br, y X es CHOH.
		R^4 es Cl, R^5 es H, R^6			R^4 es Br, R^5 es I, R^6 es
	81	es H, y X es O.		171	H, y X es CHOH.

		R^4 es Cl, R^5 es H, R^6		R^4 es Br, R^5 es EtO, R^6
	82	es Cl, y X es O.	172	es Br, y X es CHOH.
		R^4 es Cl, R^5 es H, R^6		R^4 es Br, R^5 es EtO, R^6
	83	es Br, y X es O.	173	es H, y X es CHOH.
	84	R^4 es Cl, R^5 es Br, R^6	174	R^4 es Br, R^5 es MeO, R^6
		es H, y X es O.		es Br, y X es CHOH.
	85	R^4 es Cl, R^5 es Br, R^6	175	R^4 es Br, R^5 es MeO, R^6
		es Br, y X es O.		es H, y X es CHOH.
		R^4 es Cl, R^5 es Br, R^6		R^4 es I, R^5 es H, R^6 es
	86	es Cl, y X es O.	176	H, y X es CHOH.
		R^4 es Cl, R^5 es Cl, R^6		R^4 es I, R^5 es Cl, R^6 es
	87	es H, y X es O.	177	F, y X es CHOH.
		R^4 es Cl, R^5 es Cl, R^6		R^4 es I, R^5 es Cl, R^6 es
	88	es Cl, y X es O.	178	Cl, y X es CHOH.
		R^4 es Cl, R^5 es CN, R^6		R^4 es I, R^5 es F, R^6 es
	89	es Cl, y X es O.	179	H, y X es CHOH.
		R^4 es Cl, R^5 es CN, R^6		R^4 es I, R^5 es F, R^6 es
	90	es H, y X es O.	180	F, y X es CHOH.
		R^4 es Cl, R^5 es F, R^6		
	91	es F, y X es O.		

Formulación/uso

Un compuesto que se selecciona de los compuestos de la Fórmula **1**, *N*-óxidos, y sales de estos, o una mezcla (es decir, composición) que comprende el compuesto con al menos

un compuesto fungicida adicional, como se describe en la Breve descripción de la invención, se usará, generalmente, para proporcionar ingredientes activos fungicidas en composiciones adicionales, es decir, formulaciones, con por lo menos un componente adicional seleccionado del grupo que consiste en surfactantes, diluyentes sólidos y diluyentes líquidos, que sirve como un vehículo. Los ingredientes de la formulación o composición se seleccionan de acuerdo con las propiedades físicas de los ingredientes activos, el modo de aplicación y los factores ambientales tales como el tipo de suelo, la humedad y la temperatura.

Las mezclas del componente (a) (es decir, al menos un compuesto de la Fórmula **1**, *N*-óxidos, o sales de estos) con el componente (b) (por ejemplo, se selecciona de (b1) a (b46) y las sales de estos como se describe anteriormente) y/o uno o más agentes o compuestos biológicamente activos (es decir, insecticidas, otros fungicidas, nematocidas, acaricidas, herbicidas y otros agentes biológicos) pueden estar formuladas en diferentes formas, que incluyen:

(i) el componente (a), el componente (b) y/o uno o más agentes o compuestos biológicamente activos, pueden formularse en forma separada y aplicarse por separado o aplicarse en forma simultánea, en una relación en peso apropiada, por ejemplo, como una mezcla de depósito; o

(ii) el componente (a), el componente (b) y/o uno o más agentes o compuestos biológicamente activos, pueden formularse juntos en una relación en peso apropiada.

Las formulaciones útiles incluyen composiciones líquidas y sólidas. Las composiciones líquidas incluyen soluciones (que incluyen concentrados emulsificables), suspensiones, emulsiones (que incluyen microemulsiones y/o suspoemulsiones) y similares, que, opcionalmente, pueden espesarse para formar geles. Los tipos comunes de composiciones líquidas acuosas son concentrados solubles, concentrados de suspensión, suspensión en cápsulas, emulsión, microemulsión y suspoemulsión. Los tipos comunes de composiciones líquidas no acuosas son concentrado emulsionable, concentrado microemulsionable, concentrado dispersable y dispersión oleosa.

Los tipos comunes de composiciones sólidas son polvos, gránulos, microesferas, glóbulos, pastillas, tabletas, películas con carga (que incluyen recubrimientos para semillas) y similares, que pueden ser dispersables en agua (“humectables”) o solubles en agua. Las películas y recubrimientos que se forman a partir de las soluciones formadoras de películas o suspensiones autodispersables son particularmente útiles para el tratamiento de semillas. El ingrediente activo se puede (micro)encapsular y, después, convertir en una suspensión o formulación sólida;

alternativamente, se puede encapsular (o “recubrir”) la formulación completa del ingrediente activo. La encapsulación puede controlar o retardar la liberación del ingrediente activo. Los gránulos emulsificables combinan las ventajas de las formulaciones concentradas emulsionables y de las formulaciones de gránulos secos. Las composiciones de resistencia alta se usan principalmente como intermedios para más formulaciones.

Destaca una modalidad de composición en donde los gránulos de una composición sólida que comprende un compuesto de la Fórmula **1** (o un *N*-óxido o sal de estos), se mezcla con los gránulos de una composición sólida que comprende el componente (b). Estas mezclas pueden mezclarse, además, con gránulos que comprenden protectores agrícolas adicionales. Alternativamente, dos o más protectores agrícolas (por ejemplo, un compuesto del componente (a) (un compuesto de la Fórmula **1**), un compuesto del componente (b), un protector agrícola distinto al componente (a) o (b)) pueden combinarse en la composición sólida de un grupo de gránulos, que luego se mezcla con uno o más grupos de gránulos de composiciones sólidas, que comprenden uno o más protectores agrícolas adicionales. Estas mezclas de gránulos deben estar en concordancia con la descripción de mezcla de gránulos general de la publicación de patente del PCT núm. WO 94/24861 o, con mayor preferencia, la enseñanza de mezcla de grano homogénea de la patente de los EE. UU. núm. 6.022.552.

Generalmente, las formulaciones rociables se extienden en un medio apropiado antes de rociar. Estas formulaciones líquidas y sólidas se formulan para diluirse fácilmente en el medio de rociado, comúnmente, agua. Los volúmenes de aerosol pueden variar de aproximadamente uno a varios miles de litros por hectárea pero, más típicamente, se encuentran en el intervalo de aproximadamente diez a varios cientos de litros por hectárea. Las formulaciones rociables pueden mezclarse en un tanque con agua u otro medio adecuado para tratamiento foliar mediante aplicación aérea o terrestre, o para aplicación al medio de cultivo de la planta. Las formulaciones líquidas y secas se pueden dosificar directamente en los sistemas de irrigación por goteo o en los surcos durante la siembra. Las formulaciones líquidas y sólidas pueden aplicarse sobre semillas de cultivos y otra vegetación que se desee como tratamientos de semillas antes de la siembra para proteger las raíces en desarrollo y otras partes subterráneas de la planta y/o follaje por absorción sistémica.

Típicamente, las formulaciones contienen cantidades eficaces de un ingrediente activo, diluyente y surfactante dentro de los siguientes intervalos aproximados que equivalen al 100 por ciento en peso.

	Porcentaje en peso		
	Ingrediente		
	Ingrediente	Diluyente	Surfactante
Gránulos, tabletas y polvos dispersables y solubles en agua	0,001–90	0–99,999	0–15
Soluciones, emulsiones, suspensiones y dispersiones oleosas (que incluyen concentrados emulsificables)	1–50	40–99	0–50
Polvos	1–25	70–99	0–5
Gránulos y bolillas	0,001–99	5–99,999	0–15
Composiciones de alta resistencia	90–99	0–10	0–2

Los diluyentes sólidos incluyen, por ejemplo, arcillas, tales como bentonita, montmorillonita, atapulguita y caolín, yeso, celulosa, dióxido de titanio, óxido de zinc, almidón, dextrina, azúcares (por ejemplo, lactosa, sacarosa), sílice, talco, mica, tierra de diatomeas, urea, carbonato cálcico, carbonato sódico y bicarbonato, y sulfato de sodio. Los diluyentes sólidos típicos se describen en Watkins et al.,

Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers, 2.° Ed., Dorland Books, Caldwell, New Jersey.

Los diluyentes líquidos incluyen, por ejemplo, agua, *N*,*N*-dimetilalcanamidas (por ejemplo, *N*,*N*-dimetilformamida), limoneno, sulfóxido de dimetilo, *N*-alquilpirrolidonas (por ejemplo, *N*-metilpirrolidona), etilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, carbonato de propileno, carbonato de butileno, parafinas (por ejemplo, aceites minerales blancos, parafinas comunes, isoparafinas), alquilbencenos, alquilnaftalenos, glicerina, triacetato de glicerol, sorbitol, triacetina, hidrocarburos aromáticos, alifáticos desaromatizados, alquilbencenos, alquilnaftalenos, cetonas, tales como ciclohexanona, 2-heptanona, isoforona y 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona, acetatos, tales como acetato de isoamilo, acetato de hexilo, acetato de heptilo, acetato de octilo, acetato de nonilo, acetato de tridecilo y acetato de isobornilo, otros ésteres, tales como ésteres lactato alquilatados, ésteres dibásicos y γ-butirolactona, y alcoholes, que pueden ser lineales, ramificados, saturados o insaturados, tales como metanol, etanol, *n*-propanol, alcohol isopropílico, *n*-butanol, alcohol isobutílico, *n*-hexanol, 2-etilhexanol, *n*-octanol, decanol, alcohol isodecílico, isooctadecanol, alcohol cetílico, alcohol laurílico, alcohol tridecílico, alcohol oleílico, ciclohexanol, alcohol tetrahidrofurfurílico, alcohol de

diacetona y alcohol bencílico. Los diluyentes líquidos incluyen, además, ésteres de glicerol de ácidos grasos saturados e insaturados (típicamente, de C_6–C_{22}), tales como aceites de semillas de plantas y frutas (por ejemplo, aceites de oliva, castor, linaza, ajonjolí, maíz, cacahuate, girasol, semilla de uva, cártamo, semilla de algodón, frijol de soja, semilla de colza, coco y palmiste), grasas de origen animal (por ejemplo, sebo de carne de vacuno, sebo de carne de cerdo, lardo, aceite de hígado de bacalao, aceite de pescado) y mezclas de estos. Los diluyentes líquidos incluyen, además, ácidos grasos alquilatados (por ejemplo, metilados, etilados, butilados), en donde los ácidos grasos pueden obtenerse por hidrólisis de ésteres de glicerol de origen animal y vegetal y pueden purificarse por destilación. Los diluyentes líquidos típicos se describen en Marsden, *Solvents Guide*, 2.° Ed., Interscience, New York, 1950.

Las composiciones líquidas y sólidas de la presente invención incluyen, frecuentemente, uno o más surfactantes. Generalmente, cuando se adicionan a un líquido, los surfactantes (también conocidos como “agentes superficiales activos”) modifican y, con mayor frecuencia, reducen, la tensión superficial del líquido. Dependiendo de la naturaleza de los grupos hidrófilo y lipófilo en una molécula surfactante,

los surfactantes pueden ser útiles como agentes humectantes, dispersantes, emulsionantes o agentes desespumantes.

Los surfactantes pueden clasificarse como no iónicos, aniónicos o catiónicos. Los surfactantes no iónicos útiles para las presentes composiciones incluyen, pero no se limitan a: alcoxilatos de alcohol, tales como alcoxilatos de alcohol basados en alcoholes naturales y sintéticos (que pueden ser ramificados o lineales) y preparados a partir de los alcoholes y óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de estos; etoxilatos de amina, alcanolamidas y alcanolamidas etoxiladas; triglicéridos alcoxilados tales como frijol de soya, castor y aceite de semilla de colza etoxilados; alcoxilatos de alquilfenol tales como etoxilatos de octilfenol, etoxilatos de nonilfenol, etoxilatos de dinonilfenol y etoxilatos de dodecilfenol (preparados a partir de los fenoles y el óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de estos); polímeros de bloques preparados a partir de óxido de etileno u óxido de propileno y polímeros de bloques inversos, en donde los bloques terminales se preparan a partir de óxido de propileno; ácidos grasos etoxilados; ésteres grasos y aceites etoxilados; ésteres de metilo etoxilados; tristirilfenol etoxilado (incluso los preparados a partir de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de estos); ésteres de ácido graso, ésteres de glicerina,

derivados a base de lanolina, ésteres de polietoxilato tales como ésteres de ácido graso de sorbitán polietoxilados, ésteres de ácido graso de sorbitol polietoxilados y ésteres de ácido graso de glicerina polietoxilados; otros derivados de sorbitán tales como ésteres de sorbitán; surfactantes poliméricos tales como copolímeros aleatorios, copolímeros de bloques, resinas de peg (polietilenglicol) de alquido, polímeros de injerto o tipo peine y polímeros principales; polietilenglicoles (peg); ésteres de ácido graso de polietilenglicol; surfactantes a base de silicona; y derivados del azúcar tales como ésteres de sacarosa, poliglicósidos de alquilo y polisacáridos de alquilo.

Los surfactantes aniónicos incluyen, pero no se limitan a: ácidos sulfónicos de alquilarilo y sus sales; alcohol carboxilado o etoxilatos de alquilfenol; derivados del sulfonato de difenilo; lignina y derivados de lignina tales como lignosulfonatos; ácido maleico o succínico o sus anhídridos; sulfonatos de olefina; ésteres de fosfato tales como ésteres de fosfato de alcoxilatos de alcohol, ésteres de fosfato de alcoxilatos de alquilfenol y ésteres de fosfato de etoxilatos de estirilfenol; surfactantes a base de proteínas; derivados de sarcosina; éter sulfato de estirilfenol; sulfatos y sulfonatos de aceites y ácidos grasos; sulfatos y sulfonatos de alquilfenoles etoxilados; sulfatos de alcoholes; sulfatos de alcoholes etoxilados; sulfonatos de

aminas y amidas, tales como *N*,*N*-alquiltauratos; sulfonatos de benceno, cumeno, tolueno, xileno y dodecil y tridecilbenceno; sulfonatos de naftalenos condensados; sulfonatos de naftaleno y alquilnaftaleno; sulfonatos de petróleo fraccionado; sulfosuccinamatos; y sulfosuccinatos y sus derivados, tales como sales de sulfosuccinato de dialquilo.

Los surfactantes catiónicos incluyen, pero no se limitan a: amidas y amidas etoxiladas; aminas tales como propanodiaminas de *N*-alquilo, tripropilentriaminas y dipropilentetraminas, y aminas etoxiladas, diaminas etoxiladas y aminas propoxiladas (preparadas a partir de las aminas y óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de estos); sales de aminas tales como acetatos de aminas y sales de diaminas; sales de amonio cuaternario tales como sales cuaternarias, sales cuaternarias etoxiladas y sales dicuaternarias; y óxidos de amina tales como óxidos de alquildimetilamina y óxidos de bis-(2-hidroxietil)-alquilamina.

Además, son útiles para las presentes composiciones las mezclas de surfactantes no iónicos y aniónicos o mezclas de surfactantes no iónicos y catiónicos. Los surfactantes no iónicos, aniónicos y catiónicos y sus usos recomendados se describen en una variedad de referencias publicadas que incluyen *McCutcheon's Emulsifiers and Detergents*, ediciones estadounidenses e internacionales anuales publicadas por McCutcheon's Division, The Manufacturing Confectioner

Publishing Co.; Sisely y Wood, *Encyclopedia of Surface Active Agents*, Chemical Publ. Co., Inc., Nueva York, 1964; y A. S. Davidson y B. Milwidsky, *Synthetic Detergents*, séptima edición, John Wiley and Sons, Nueva York, 1987.

Las composiciones de esta invención pueden contener, además, auxiliares y aditivos para formulaciones, conocidos por los experimentados en la industria como auxiliares para formulaciones (algunos de los cuales se considera que también pueden funcionar como diluyentes sólidos, diluyentes líquidos o surfactantes). Tales auxiliares y aditivos de formulaciones pueden controlar: el pH (reguladores), la producción de espuma durante el procesamiento (antiespumantes, tales como poliorganosiloxanos), la sedimentación de los ingredientes activos (agentes de suspensión), la viscosidad (aglomerantes tixotrópicos), el crecimiento microbiano en el envase (antimicrobianos), la congelación de los productos (anticongelantes), el color (dispersiones de tintes/pigmentos), los lavados (formadores o adhesivos de películas), la evaporación (retardantes de evaporación) y otros atributos de las formulaciones. Los formadores de película incluyen, por ejemplo, acetatos de polivinilo, copolímeros de acetato de polivinilo, copolímero de polivinilpirrolidona-acetato de vinilo, alcoholes polivinílicos, copolímeros y ceras de alcohol polivinílico. Los ejemplos de aditivos y auxiliares de formulación

incluyen los enumerados en el *Volumen 2 de McCutcheon: Functional Materials*, ediciones anuales americanas e internacionales publicadas por McCutcheon's Division, The Manufacturing Confectioner Publishing Co.; y la publicación PCT núm. WO 03/024222.

Los compuestos de la Fórmula **1** y cualquier otro ingrediente activo, típicamente, se incorporan en las presentes composiciones al disolver el ingrediente activo en un solvente o al molerlo en un diluyente líquido o seco. Las soluciones, incluso los concentrados emulsionables, pueden prepararse, simplemente, al mezclar los ingredientes. Si el solvente de una composición líquida destinada para usarse como concentrado emulsificable es inmiscible en agua, se añade, típicamente, un emulsionante para emulsificar el solvente que contiene el activo después de diluirlo con agua. Las lechadas de ingredientes activos con diámetros de partícula de hasta 2000 µm se pueden moler en húmedo mediante el uso de molinos de medios a fin de obtener partículas con diámetros promedio menores que 3 µm. Las lechadas acuosas se pueden convertir en concentrados en suspensión terminados (ver, por ejemplo, la patente de los Estados Unidos núm. 3.060.084) o se pueden procesar adicionalmente con secado por aspersión para formar gránulos dispersables en agua. Usualmente, las formulaciones secas requieren procesos de molienda en seco, que producen diámetros promedio de partícula en el intervalo de 2 a 10 µm.

Los polvos pueden prepararse por mezclado y, generalmente, por trituración (tal como con un molino de martillo o un molino con energía fluida). Los gránulos y microesferas pueden prepararse por medio del rociado del material activo sobre portadores granulares preformados o mediante técnicas de aglomeración. Véanse Browning, "Agglomeration", *Chemical Engineering*, 4 de diciembre de 1967, págs. 147-48, *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 4.° ed., McGraw-Hill, Nueva York, 1963, págs. 8-57 y subsiguientes, y la patente núm. WO 91/13546. Las bolillas pueden prepararse como se describe en la patente de los Estados Unidos núm. 4.172.714. Los gránulos dispersables y solubles en agua pueden prepararse tal como se instruye en las patentes de los Estados Unidos núms. 4.144.050; 3.920.442 y la patente alemana núm. DE 3.246.493. Las tabletas pueden prepararse tal como se instruye en las patentes de los Estados Unidos núms. 5.180.587; 5.232.701 y 5.208.030. Las películas pueden prepararse tal como se instruye en la patente británica núm. GB 2.095.558 y en la patente de los Estados Unidos núm. 3.299.566.

Para más información con respecto a la técnica de formulación, ver T. S. Woods, "The Formulator's Toolbox – Product Forms for Modern Agriculture" en *Pesticide Chemistry and Bioscience, The Food-Environment Challenge*, T. Brooks y T. R. Roberts, editores, Proceedings of the 9th International

Congress on Pesticide Chemistry, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999, páginas 120–133. Ver, además, la patente de los Estados Unidos núm. 3.235.361, col. 6, línea 16 a col. 7, línea 19 y los Ejemplos 10–41; la patente de los Estados Unidos núm. 3.309.192, col. 5, línea 43 a col. 7, línea 62 y Ejemplos 8, 12, 15, 39, 41, 52, 53, 58, 132, 138–140, 162–164, 166, 167 y 169–182; la patente de los Estados Unidos núm. 2.891.855, col. 3, línea 66 a col. 5, línea 17 y Ejemplos 1–4; Klingman, *Weed Control as a Science*, John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, 1961, págs. 81–96; Hance et al., *Weed Control Handbook*, 8.° Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1989; y *Developments in formulation technology*, PJB Publications, Richmond, Reino Unido, 2000.

En los ejemplos siguientes, todos los porcentajes están en peso y todas las formulaciones están preparadas de manera convencional. Los números de los compuestos se refieren a los compuestos en la Tabla índice A. Sin entrar en otros detalles innecesarios, se cree que una persona con experiencia en la técnica, con la descripción anterior, puede usar al máximo la presente invención. Por lo tanto, los siguientes ejemplos se interpretarán de manera simplemente ilustrativa, sin limitar la descripción en ningún sentido. Los porcentajes son en peso, excepto donde se indique de otra manera.

Ejemplo A

Concentrado de resistencia alta

Compuesto 47	49,3 %
Pentiopirad	49,2 %
Aerogel de sílice	0,5 %
Sílice sintético fino y amorfo	1,0 %

Ejemplo B

Polvo humectable

Compuesto 81	43,0 %
Quinoxifeno	22,0 %
Dodecilfenol polietilenglicol éter	2,0 %
Sulfonato sódico de lignina	4,0 %
Aluminosilicato de sodio	6,0 %
Montmorillonita (calcinada)	23,0 %

Ejemplo C

Gránulo

Compuesto 136	7,5 %
Epoxiconazol	2,5 %
Gránulos de attapulguita (materia de baja volatilidad, 0,71/0,30 mm; tamices estándar de los Estados Unidos núm. 25-50)	90,0 %

Ejemplo D

Microesfera extrudida

Compuesto 144	8,0 %

Espiroxamina	17,0 %
Sulfato sódico anhidro	10,0 %
Sulfonato de lignina de calcio crudo	5,0 %
Alquilnaftalenosulfonato sódico	1,0 %
Bentonita de calcio/magnesio	59,0 %

Ejemplo E

Concentrado emulsificable

Compuesto 161	5,0 %
Azoxistrobina	5,0 %
Hexaoleato de sorbitol polioxietilenado	20,0 %
Éster metílico de ácido graso de C_6–C_{10}	70,0 %

Ejemplo F

Microemulsión

Compuesto 195	3,3 %
Picoxistrobina	1,7 %
Copolímero de polivinilpirrolidona-acetato de vinilo	30,0 %
Alquilpoliglicósido	30,0 %
Monooleato de glicerilo	15,0 %
Agua	20,0 %

Ejemplo G

Tratamiento de la semilla

Compuesto 238	4,00 %
Iprodiona	16,00 %

Copolímero de polivinilpirrolidona-acetato de vinilo	5,00 %
Ácido de cera de montana	5,00 %
Sulfonato de lignina de calcio	1,00 %
Copolímeros de bloque de polioxietileno/polioxipropileno	1,00 %
Alcohol estearílico (POE 20)	2,00 %
Poliorganosilano	0,20 %
Colorante rojo/tintura	0,05 %
Agua	65,75 %

Ejemplo H

Concentrado emulsificable

Compuesto 239	10,0 %
Hexaoleato de sorbitol polioxietilenado	20,0 %
Éster metílico de ácido graso de C_6–C_{10}	70,0 %

Las formulaciones, tales como las de la tabla de formulación, se diluyen, típicamente, con agua para formar composiciones acuosas antes de la aplicación. Las composiciones acuosas para aplicaciones directas a la planta o a una porción de esta (por ejemplo, composiciones en depósito de aspersión), típicamente, comprenden al menos aproximadamente 1 ppm o más (por ejemplo, de 1 ppm a 100 ppm) de compuestos activos como fungicidas de acuerdo con la presente invención.

Los ejemplos de compuestos fungicidas del componente (b) incluyen acibenzolar-*S*-metilo, aldimorf, ametoctradina, amisulbrom, anilazina, azaconazol, azoxiestrobina, benalaxilo, benalaxil-M, benodanil, benomilo, bentiavalicarb, bentiavalicarb-isopropilo, betoxazina, binapacrilo, bifenilo, bitertanol, bixafeno, blasticidina-S, boscalid, bromuconazol, bupirimato, butiobato, carboxina, carpropamida, captafol, captán, carbendazim, cloroneb, clorotalonil, clozolinato, clotrimazol, sales de cobre tales como caldo bordelés (sulfato de cobre tribásico), hidróxido de cobre y oxicloruro de cobre, ciazofamida, ciflufenamida, cimoxanil, ciproconazol, ciprodinil, diclofluanida, diclocimet, diclomezina, dicloran, dietofencarb, difenoconazol, diflumetorim, dimetirimol, dimetomorf, dimoxistrobina, diniconazol, diniconazol-M, dinocap, ditianona, dodemorf, dodina, edifenfos, enestroburina, epoxiconazol, etaconazol, etaboxam, etirimol, etridiazol, famoxadona, fenamidona, fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenhexamida, fenoxanil, fenpiclonil, fenpropidina, fenpropimorf, fenpirazamina, acetato de fentina, cloruro de fentina, hidróxido de fentina, ferbam, ferimzona, fluazinam, fludioxonil, flumetover, flumorf, fluopicolida (conocida además como picobenzamida), fluopiram, fluoroimida, fluoxastrobina, fluquinconazol, flusilazol, flusulfamida, flutianil (2-[[2-fluoro-5-(trifluorometil)fenil]tio]-2-[3-

(2-metoxifenil)-2-tiazolidiniliden]acetonitrilo), flutolanil, flutriafol, fluxapiroxad, folpet, fosetil-aluminio, fuberidazol, furalaxilo, furametpir, hexaconazol, himexazol, guazatina, imazalil, imibenconazol, iminoctadina, yodocarb, ipconazol, iprobenfos, iprodiona, iprovalicarb, isoprotiolano, isopirazam, isotianil, kasugamicina, cresoxim-metilo, mancozeb, mandipropamid, maneb, mepronil, meptildinocap, metalaxilo, metalaxil-M, metconazol, metasulfocarb, metiram, metominostrobina, mepanipirim, metrafenona, miclobutanilo, naftifina, neo-asozina (metanoarsonato férrico), nuarimol, octilinona, ofurace, orisastrobina, oxadixilo, ácido oxolínico, oxpoconazol, oxicarboxina, oxitetraciclina, penconazol, pencicuron, penflufeno, pentiopirad, pefurazoato, ácido fosforoso y sales de este, ftalida, picoxistrobina, piperalina, polioxina, probenazol, procloraz, procimidona, propamocarb, clorhidrato de propamocarb, propiconazol, propineb, proquinazid, protioconazol, piraclostrobina, pirametostrobina, piraoxistrobina, pirazofos, piribencarb, piributicarb, pirifenox, pirimetanil, piriofenona, piroquilona, pirrolnitrina, quinconazol, quinometionato, quinoxifeno, quintoceno, sedaxano, siltiofam, simeconazol, espiroxamina, estreptomicina, azufre, tebuconazol, tebufloquina, tecloftalam, tecnaceno, terbinafina, tetraconazol, tiabendazol, tifluzamida, tiofanato,

triarimol, tiofanato-metilo, tiram, tiadinil, tolclofos-metilo, tolilfluanida, triadimefon, triadimenol, triarimol, triazóxido, triticonazol, tridemorf, triflumizol, triticonazol, trifloxistrobina, triforina, trimorfamida, triticonazol, uniconazol, validamicina, valifenalato (valifenal), vinclozolina, zineb, ziram, zoxamida, *N*'-[4-[4-cloro-3-(trifluorometil)fenoxi]-2,5-dimetilfenil]-*N*-etil-*N*-metilmetanimidamida, 5-cloro-6-(2,4,6-trifluorofenil)-7-(4-metilpiperidin-1-il)[1,2,4]triazol[1,5-*a*]pirimidina (BAS600), *N*-[2-[4-[[3-(4-clorofenil)-2-propin-1-il]oxi]-3-metoxifenil]etil]-3-metil-2-[(metilsulfonil)amino]butanamida, *N*-[2-[4-[[3-(4-clorofenil)-2-propin-1-il]oxi]-3-metoxifenil]etil]-3-metil-2-[(etilsulfonil)amino]butanamida, 2-butoxi-6-yodo-3-propil-4*H*-1-benzopiran-4-ona, 3-[5-(4-clorofenil)-2,3-dimetil-3-isoxazolidinil]piridina, 4-fluorofenil *N*-[1-[[[1-(4-cianofenil)etil]sulfonil]metil]propil]carbamato, *N*-[[(ciclopropilmetoxi)amino][6-(difluorometoxi)-2,3-difluorofenil]metilen]bencenoacetamida, α-(metoxiimino)-*N*-metil-2-[[[1-[3-(trifluorometil)fenil]etoxi]imino]metil]bencenoacetamida, *N*'-[4-[4-cloro-3-(trifluorometil)fenoxi]-2,5-dimetilfenil]-*N*-etil-*N*-metilmetanimidamida, *N*-(4-cloro-2-nitrofenil)-*N*-etil-4-metilbencenosulfonamida, 2-[[[[3-(2,6-diclorofenil)-1-metil-2-propen-1-iliden]amino]oxi]metil]-α-(metoxiimino)-

N-metilbencenoacetamida, 1-[(2-propeniltio)carbonil]-2-(1-metiletil)-4-(2-metilfenil)-5-amino-1*H*-pirazol-3-ona, etil-6-octil-[1,2,4]triazol[1,5-a]pirimidin-7-ilamina, pentil *N*-[4-[[[[(1-metil-1*H*-tetrazol-5-il)fenilmetilen]amino]oxi]metil]-2-tiazolil]carbamato, pentil *N*-[6-[[[[(1-metil-1*H*-tetrazol-5-il)fenilmetilen]amino]oxi]metil]-2-piridinil]carbamato, 2-[(3-bromo-6-quinolinil)oxi]-*N*-(1,1-dimetil-2-butin-1-il)-2-(metiltio)acetamida, 2-[(3-etinil-6-quinolinil)oxi]-*N*-[1-(hidroximetil)-1-metil-2-propin-1-il]-2-(metiltio)acetamida, *N*-(1,1-dimetil-2-butin-1-il)-2-[(3-etinil-6-quinolinil)oxi]-2-(metiltio)acetamida y *N'*-[4-[[3-[(4-clorofenil)metil]-1,2,4-tiadiazol-5-il]oxi]-2,5-dimetilfenil]-*N*-etil-*N*-metilmetanimidamida. Destaca la lista precedente que excluye, además, *N'*-[4-[[3-[(4-clorofenil)metil]-1,2,4-tiadiazol-5-il]oxi]-2,5-dimetilfenil]-*N*-etil-*N*-metilmetanimidamida. Adicionalmente, destaca la lista precedente que excluye, además, butiobato, etaconazol, quinconazol, triarimol, 2-[(3-bromo-6-quinolinil)oxi]-*N*-(1,1-dimetil-2-butin-1-il)-2-(metiltio)acetamida, 2-[(3-etinil-6-quinolinil)oxi]-*N*-[1-(hidroximetil)-1-metil-2-propin-1-il]-2-(metiltio)acetamida y *N*-(1,1-dimetil-2-butin-1-il)-2-[(3-etinil-6-quinolinil)oxi]-2-(metiltio)acetamida.

Los compuestos fungicidas que se destacan en el componente (b) de la presente composición son azoxistrobina, cresoxim-

metilo, trifloxistrobina, piraclostrobina, pirametostrobina, piraoxistrobina, picoxistrobina, dimoxistrobina, metominostrobina/fenominostrobina, carbendazim, clorotalonil, quinoxifeno, metrafenona, piriofenona, ciflufenamid, fenpropidina, fenpropimorf, bromuconazol, ciproconazol, difenoconazol, epoxiconazol, etaconazol, fenbuconazol, flusilazol, fluxapiroxad, hexaconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanil, penconazol, propiconazol, proquinazid, protioconazol, tebuconazol, triticonazol, famoxadona, procloraz, pentiopirad y boscalid (nicobifeno).

Las mezclas de un compuesto de la Fórmula **1**, un *N*-óxido, o una sal de estos se prefieren, generalmente, para controlar mejor las enfermedades de las plantas causadas por patógenos fúngicos de las plantas (por ejemplo, una tasa de uso más baja o un espectro más amplio de patógenos fúngicos controlados) o regular la resistencia, con un compuesto fungicida que se selecciona del grupo: azoxistrobina, cresoxim-metilo, trifloxistrobina, piraclostrobina, pirametostrobina, piraoxistrobina, picoxistrobina, dimoxistrobina, metominostrobina/fenominostrobina, quinoxifeno, metrafenona, ciflufenamid, fenpropidina, fenpropimorf, ciproconazol, difenoconazol, epoxiconazol, etaconazol, flusilazol, metconazol, miclobutanil, propiconazol, proquinazid, protioconazol, piriofenona, tebuconazol, triticonazol, famoxadona y pentiopirad.

En las composiciones fungicidas de la presente invención, el componente (a) (es decir, al menos un compuesto que se selecciona de los compuestos de la Fórmula **1**, *N*-óxidos, y sales de estos) y el componente (b) están presentes en cantidades eficaces como fungicida. La relación en peso del componente (b) (es decir, uno o más compuestos fungicidas adicionales) a componente (a) es, generalmente, entre aproximadamente 1:3000 y aproximadamente 3000: 1, y más típicamente, entre aproximadamente 1:500 y aproximadamente 500:1. La Tabla B1 enumera los intervalos de relaciones típicos, más típicos y los más típicos de compuestos fungicidas particulares del componente (b). Las Tablas A1 a A43 y C1 a C43 ejemplifican las relaciones en peso para combinaciones particulares de compuestos fungicidas. Son de importancia las composiciones en donde la relación en peso del componente (a) a componente (b) es de aproximadamente 125:1 a aproximadamente 1:125. Con muchos compuestos fungicidas del componente (b), estas composiciones son particularmente efectivas para controlar las enfermedades de las plantas causadas por patógenos fúngicos de las plantas. Son de particular importancia las composiciones en donde la relación en peso del componente (a) a componente (b) es de aproximadamente 25:1 a aproximadamente 1:25, o de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:5. Una persona con experiencia en la técnica podrá determinar fácilmente

mediante experimentación simple las relaciones en peso y concentraciones de aplicación de compuestos fungicidas necesarias para el espectro deseado de control y protección fungicida. Resultará evidente que incluir compuestos fungicidas adicionales en el componente (b) puede expandir el espectro de las enfermedades de las plantas controladas más allá del espectro controlado por el componente (a) solo.

Las mezclas específicas (los números de compuestos se refieren a los compuestos en la Tabla índice A) están enumeradas en las Tablas A1 a A43. En la Tabla A1, cada línea debajo de los encabezamientos de las columnas “Componente (a)” y “Componente (b)”, describe específicamente una mezcla del Componente (a), que es un Compuesto 3, con un compuesto fungicida del Componente (b). Las entradas debajo del encabezamiento “Relaciones ilustrativas” describen tres relaciones en peso específicas del Componente (b) al Componente (a) para la mezcla descrita. Por ejemplo, la primera línea de la Tabla A1 describe una mezcla del Compuesto 3 con acibenzolar-*S*-metilo, y enumera las relaciones en peso de acibenzolar-*S*-metilo a Compuesto 3 de 1:1, 1:4 o 1:18.

Tabla A1

Componente (a)	Componente (b)	Relaciones ilustrativas(*)		
Compuesto 3	Acibenzolar-*S*-metilo	1:1	1:4	1:18
Compuesto 3	Aldimorf	7:1	3:1	1:1
Compuesto 3	Ametoctradina	3:1	1:1	1:3
Compuesto 3	Amisulbrom	1:1	1:2	1:6
Compuesto 3	Anilazina	22:1	8:1	4:1
Compuesto 3	Azaconazol	2:1	1:2	1:4
Compuesto 3	Azoxistrobina	3:1	1:1	1:3
Compuesto 3	Benalaxil	1:1	1:2	1:6
Compuesto 3	Benalaxil-M	1:1	1:3	1:8
Compuesto 3	Benodanil	4:1	2:1	1:2
Compuesto 3	Benomilo	11:1	4:1	1:1
Compuesto 3	Bentiavalicarb	1:1	1:4	1:12
Compuesto 3	Bentiavalicarb-isopropilo	1:1	1:4	1:12
Compuesto 3	Betoxazina	15:1	5:1	2:1
Compuesto 3	Binapacrilo	15:1	5:1	2:1
Compuesto 3	Bifenilo	15:1	5:1	2:1
Compuesto 3	Bitertanol	3:1	1:1	1:2
Compuesto 3	Bixafeno	2:1	1:1	1:3
Compuesto 3	Blasticidina-S	1:4	1:12	1:30
Compuesto 3	Caldo bordelés (sulfato de cobre tribásico)	45:1	15:1	5:1

Compuesto 3	Boscalid	4:1	2:1	1:2
Compuesto 3	Bromuconazol	3:1	1:1	1:3
Compuesto 3	Bupirimato	1:3	1:10	1:30
Compuesto 3	Captafol	15:1	5:1	2:1
Compuesto 3	Captán	15:1	5:1	2:1
Compuesto 3	Carbendazim	11:1	4:1	2:1
Compuesto 3	Carboxin	4:1	2:1	1:2
Compuesto 3	Carpropamida	3:1	1:1	1:3
Compuesto 3	Cloroneb	100:1	35:1	14:1
Compuesto 3	Clorotalonil	15:1	5:1	2:1
Compuesto 3	Clozolinato	11:1	4:1	2:1
Compuesto 3	Clotrimazol	3:1	1:1	1:3
Compuesto 3	Hidróxido de cobre	45:1	15:1	5:1
Compuesto 3	Oxicloruro de cobre	45:1	15:1	5:1
Compuesto 3	Ciazofamida	1:1	1:2	1:6
Compuesto 3	Ciflufenamida	1:2	1:6	1:24
Compuesto 3	Cimoxanil	1:1	1:2	1:5
Compuesto 3	Ciproconazol	1:1	1:2	1:6
Compuesto 3	Ciprodinil	4:1	2:1	1:2
Compuesto 3	Diclofluanid	15:1	5:1	2:1
Compuesto 3	Diclocimet	15:1	5:1	2:1
Compuesto 3	Diclomezina	3:1	1:1	1:3
Compuesto 3	Dicloran	15:1	5:1	2:1
Compuesto 3	Dietofencarb	7:1	2:1	1:2

Compuesto 3	Difenoconazol	1:1	1:3	1:12
Compuesto 3	Diflumetorim	15:1	5:1	2:1
Compuesto 3	Dimetirimol	1:3	1:8	1:30
Compuesto 3	Dimetomorf	3:1	1:1	1:2
Compuesto 3	Dimoxistrobina	2:1	1:1	1:4
Compuesto 3	Diniconazol	1:1	1:3	1:8
Compuesto 3	Diniconazol-M	1:1	1:3	1:12
Compuesto 3	Dinocap	2:1	1:1	1:3
Compuesto 3	Ditianona	5:1	2:1	1:2
Compuesto 3	Dodemorf	7:1	3:1	1:1
Compuesto 3	Dodina	10:1	4:1	2:1
Compuesto 3	Edifenfos	3:1	1:1	1:3
Compuesto 3	Enestroburina	2:1	1:1	1:4
Compuesto 3	Epoxiconazol	1:1	1:3	1:7
Compuesto 3	Etaconazol	1:1	1:3	1:7
Compuesto 3	Etaboxam	2:1	1:1	1:3
Compuesto 3	Etirimol	7:1	3:1	1:1
Compuesto 3	Etridiazol	7:1	2:1	1:2
Compuesto 3	Famoxadona	2:1	1:1	1:4
Compuesto 3	Fenamidona	2:1	1:1	1:4
Compuesto 3	Fenarimol	1:2	1:7	1:24
Compuesto 3	Fenbuconazol	1:1	1:3	1:10
Compuesto 3	Fenfuram	4:1	1:1	1:2
Compuesto 3	Fenhexamida	10:1	4:1	2:1

Compuesto 3	Fenoxanil	15:1	4:1	1:1
Compuesto 3	Fenpiclonil	15:1	5:1	2:1
Compuesto 3	Fenpropidina	7:1	2:1	1:1
Compuesto 3	Fenpropimorf	7:1	2:1	1:1
Compuesto 3	Fenpirazamina	3:1	1:1	1:3
Compuesto 3	Sal de fentina, tales como acetato de fentina, cloruro de fentina o hidróxido de fentina	3:1	1:1	1:3
Compuesto 3	Ferbam	30:1	10:1	4:1
Compuesto 3	Ferimzona	7:1	2:1	1:2
Compuesto 3	Fluazinam	3:1	1:1	1:2
Compuesto 3	Fludioxonil	2:1	1:1	1:4
Compuesto 3	Flumetover	3:1	1:1	1:2
Compuesto 3	Flumorf	3:1	1:1	1:3
Compuesto 3	Fluopicolida	1:1	1:2	1:6
Compuesto 3	Fluopiram	3:1	1:1	1:3
Compuesto 3	Fluoroimida	37:1	14:1	5:1
Compuesto 3	Fluoxastrobina	1:1	1:2	1:6
Compuesto 3	Fluquinconazol	1:1	1:2	1:4
Compuesto 3	Flusilazol	3:1	1:1	1:3
Compuesto 3	Flusulfamida	15:1	5:1	2:1
Compuesto 3	Flutianil	1:1	1:2	1:6
Compuesto 3	Flutolanil	4:1	1:1	1:2

Compuesto 3	Flutriafol	1:1	1:2	1:4
Compuesto 3	Fluxapiroxad	2:1	1:1	1:3
Compuesto 3	Folpet	15:1	5:1	2:1
Compuesto 3	Fosetil-aluminio	30:1	12:1	5:1
Compuesto 3	Fuberidazol	11:1	4:1	2:1
Compuesto 3	Furalaxil	1:1	1:2	1:6
Compuesto 3	Furametpir	15:1	5:1	2:1
Compuesto 3	Guazatina	15:1	5:1	2:1
Compuesto 3	Hexaconazol	1:1	1:2	1:5
Compuesto 3	Himexazol	75:1	25:1	9:1
Compuesto 3	Imazalil	1:1	1:2	1:5
Compuesto 3	Imibenconazol	1:1	1:2	1:5
Compuesto 3	Iminoctadina	15:1	4:1	1:1
Compuesto 3	Yodocarb	15:1	5:1	2:1
Compuesto 3	Ipconazol	1:1	1:2	1:5
Compuesto 3	Iprobenfos	15:1	5:1	2:1
Compuesto 3	Iprodiona	15:1	5:1	2:1
Compuesto 3	Iprovalicarb	2:1	1:1	1:3
Compuesto 3	Isoprotiolano	45:1	15:1	5:1
Compuesto 3	Isopirazam	2:1	1:1	1:3
Compuesto 3	Isotianil	2:1	1:1	1:3
Compuesto 3	Kasugamicina	1:2	1:7	1:24
Compuesto 3	Cresoxim metilo	2:1	1:1	1:4
Compuesto 3	Mancozeb	22:1	7:1	3:1

Compuesto 3	Mandipropamid	2:1	1:1	1:4
Compuesto 3	Maneb	22:1	7:1	3:1
Compuesto 3	Mepanipirim	6:1	2:1	1:1
Compuesto 3	Mepronil	1:1	1:2	1:6
Compuesto 3	Meptildinocap	2:1	1:1	1:3
Compuesto 3	Metalaxil	1:1	1:2	1:6
Compuesto 3	Metalaxil-M	1:1	1:4	1:12
Compuesto 3	Metconazol	1:1	1:2	1:6
Compuesto 3	Metasulfocarb	15:1	5:1	2:1
Compuesto 3	Metiram	15:1	5:1	2:1
Compuesto 3	Metominostrobina	3:1	1:1	1:3
Compuesto 3	Metrafenona	2:1	1:1	1:4
Compuesto 3	Miclobutanilo	1:1	1:3	1:8
Compuesto 3	Naftifina	15:1	5:1	2:1
Compuesto 3	Neo-asozina (metanoarsonato férrico)	15:1	5:1	2:1
Compuesto 3	Nuarimol	3:1	1:1	1:3
Compuesto 3	Octilinona	15:1	4:1	1:1
Compuesto 3	Ofurace	1:1	1:2	1:6
Compuesto 3	Orysastrobin	3:1	1:1	1:3
Compuesto 3	Oxadixil	1:1	1:2	1:6
Compuesto 3	Ácido oxolínico	7:1	2:1	1:2
Compuesto 3	Oxpoconazol	1:1	1:2	1:5
Compuesto 3	Oxicarboxina	4:1	1:1	1:2

Compuesto 3	Oxitetraciclina	3:1	1:1	1:3
Compuesto 3	Pefurazoato	15:1	5:1	2:1
Compuesto 3	Penconazol	1:2	1:6	1:15
Compuesto 3	Pencicuron	11:1	4:1	2:1
Compuesto 3	Penflufeno	2:1	1:1	1:3
Compuesto 3	Pentiopirad	2:1	1:1	1:3
Compuesto 3	Ácido fosforoso o una sal de este	15:1	6:1	2:1
Compuesto 3	Ftalida	15:1	6:1	2:1
Compuesto 3	Picoxistrobina	1:1	1:2	1:5
Compuesto 3	Piperalina	3:1	1:1	1:3
Compuesto 3	Polioxina	3:1	1:1	1:3
Compuesto 3	Probenazol	3:1	1:1	1:3
Compuesto 3	Procloraz	7:1	2:1	1:2
Compuesto 3	Procimidona	11:1	4:1	2:1
Compuesto 3	Propamocarb o clorhidrato de propamocarb	10:1	4:1	2:1
Compuesto 3	Propiconazol	1:1	1:2	1:5
Compuesto 3	Propineb	11:1	4:1	2:1
Compuesto 3	Proquinazid	1:1	1:3	1:12
Compuesto 3	Protiocarb	3:1	1:1	1:3
Compuesto 3	Protioconazol	1:1	1:2	1:5
Compuesto 3	Piraclostrobina	2:1	1:1	1:4

Compuesto 3	Pirametostrobina	2:1	1:1	1:4
Compuesto 3	Piraoxistrobina	2:1	1:1	1:4
Compuesto 3	Pirazofos	15:1	4:1	1:1
Compuesto 3	Piribencarb	4:1	1:1	1:2
Compuesto 3	Piributicarb	15:1	4:1	1:1
Compuesto 3	Pirifenox	3:1	1:1	1:3
Compuesto 3	Pirimetanil	3:1	1:1	1:2
Compuesto 3	Piriofenona	2:1	1:1	1:4
Compuesto 3	Piroquilona	3:1	1:1	1:3
Compuesto 3	Pirrolnitrina	15:1	5:1	2:1
Compuesto 3	Quinconazol	1:1	1:2	1:4
Compuesto 3	Quinometionato	15:1	5:1	2:1
Compuesto 3	Quinoxifeno	1:1	1:2	1:6
Compuesto 3	Quintoceno	15:1	5:1	2:1
Compuesto 3	Siltiofam	2:1	1:1	1:4
Compuesto 3	Simeconazol	1:1	1:2	1:5
Compuesto 3	Espiroxamina	5:1	2:1	1:2
Compuesto 3	Estreptomicina	3:1	1:1	1:3
Compuesto 3	Azufre	75:1	25:1	9:1
Compuesto 3	Tebuconazol	1:1	1:2	1:5
Compuesto 3	Tebufloquina	3:1	1:1	1:3
Compuesto 3	Tecloftalam	15:1	5:1	2:1
Compuesto 3	Tecnaceno	15:1	5:1	2:1
Compuesto 3	Terbinafina	15:1	5:1	2:1

Compuesto 3	Tetraconazol	1:1	1:2	1:5
Compuesto 3	Tiabendazol	11:1	4:1	2:1
Compuesto 3	Tifluzamida	3:1	1:1	1:3
Compuesto 3	Tiofanato	11:1	4:1	2:1
Compuesto 3	Tiofanato-metilo	11:1	4:1	2:1
Compuesto 3	Tiram	37:1	14:1	5:1
Compuesto 3	Tiadinil	2:1	1:1	1:3
Compuesto 3	Metil tolclofos	37:1	14:1	5:1
Compuesto 3	Tolilfluanida	15:1	5:1	2:1
Compuesto 3	Triadimefon	1:1	1:2	1:5
Compuesto 3	Triadimenol	1:1	1:2	1:5
Compuesto 3	Triarimol	1:2	1:7	1:24
Compuesto 3	Triazóxido	15:1	5:1	2:1
Compuesto 3	Triciclazol	3:1	1:1	1:3
Compuesto 3	Tridemorf	7:1	2:1	1:1
Compuesto 3	Trifloxistrobin	2:1	1:1	1:4
Compuesto 3	Triflumizol	3:1	1:1	1:3
Compuesto 3	Triforina	3:1	1:1	1:3
Compuesto 3	Trimorfamida	7:1	2:1	1:2
Compuesto 3	Triticonazol	1:1	1:2	1:5
Compuesto 3	Uniconazol	1:1	1:2	1:5
Compuesto 3	Validamicina	3:1	1:1	1:3
Compuesto 3	Valifenalato	2:1	1:1	1:4
Compuesto 3	Vinclozolina	15:1	6:1	2:1

Compuesto 3	Zineb	37:1	14:1	5:1
Compuesto 3	Ziram	37:1	14:1	5:1
Compuesto 3	Zoxamida	2:1	1:1	1:4
Compuesto 3	5-cloro-6-(2,4,6-trifluorofenil)-7-(4-metilpiperidin-1-il)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina	1:1	1:2	1:6
Compuesto 3	*N*-[2-[4-[[3-(4-clorofenil)-2-propin-1-il]oxi]-3-metoxifenil]etil]-3-metil-2-[(metilsulfonil)amino]butanamida	2:1	1:1	1:4
Compuesto 3	*N*-[2-[4-[[3-(4-clorofenil)-2-propin-1-il]oxi]-3-metoxifenil]etil]-3-metil-2-[(etilsulfonil)amino]butanamida	2:1	1:1	1:4

	2-butoxi-6-yodo-3-	1:1	1:3	1:12
Compuesto 3	propil-4*H*-1-benzopiran-4-ona			
Compuesto 3	3-[5-(4-clorofenil)-2,3-dimetil-3-isoxazolidinil]piridina	3:1	1:1	1:3
Compuesto 3	*N'*-[4-[[3-[(4-clorofenil)metil]-1,2,4-tiadiazol-5-il]oxi]-2,5-dimetilfenil]-*N*-etil-*N*-metilmetanimidamida	3:1	1:1	1:3
Compuesto 3	4-fluorofenil *N*-[1-[[[1-(4-cianofenil)etil]sulfonil]metil]propil]carbamato	2:1	1:1	1:4
Compuesto 3	*N*-[[(ciclopropilmetoxi)amino][6-(difluorometoxi)-2,3-difluorofenil]metilen]bencenoacetamida	1:2	1:7	1:24

Compuesto 3	α-[metoxiimino]-*N*-metil-2-[[[1-[3-(trifluorometil)fenil]etoxi]imino]metil]bencenoacetamida	3:1	1:1	1:3
Compuesto 3	*N*'-[4-[4-cloro-3-(trifluorometil)fenoxi]-2,5-dimetilfenil]-*N*-etil-*N*-metilmetanimidamida	3:1	1:1	1:3
Compuesto 3	*N*-(4-cloro-2-nitrofenil)-*N*-etil-4-metilbencenosulfonamida	3:1	1:1	1:3
Compuesto 3	2-[[[3-(2,6-diclorofenil)-1-metil-2-propen-1-iliden]amino]oxi]metil]-α-(metoxiimino)-*N*-metilbencenoacetamida	3:1	1:1	1:3

Compuesto 3	*N*-[4-[[[[(1-metil-1*H*-tetrazol-5-il)fenilmetilen]amino]oxi]metil]-2-tiazolil]carbamato de pentilo	3:1	1:1	1:3
Compuesto 3	*N*-[6-[[[[(1-metil-1*H*-tetrazol-5-il)fenilmetilen]amino]oxi]metil]-2-piridinil]carbamato de pentilo	3:1	1:1	1:3
Compuesto 3	2-[(3-bromo-6-quinolinil)oxi]-*N*-(1,1-dimetil-2-butin-1-il)-2-(metiltio)acetamida	2:1	1:1	1:4
Compuesto 3	2-[(3-etinil-6-quinolinil)oxi]-*N*-[1-(hidroximetil)-1-metil-2-propin-1-il]-2-(metiltio)acetamida	2:1	1:1	1:4

Compuesto 3	*N*-(1,1-dimetil-2-butin-1-il)-2-[(3-etinil-6-quinolinil)oxi]-2-(metiltio)acetamida	2:1	1:1	1:4

(*) Relaciones del Componente (b) con respecto al Componente (a) en peso.

Cada una de las Tablas A2 a A43 se estructuró de la misma manera que la Tabla A1 anterior, excepto que las entradas debajo del encabezamiento de la columna “Componente (a)” se reemplazan por la entrada de la columna del Componente (a) respectiva que se muestra más abajo. Así, por ejemplo, en la Tabla A2 las entradas debajo del encabezamiento de la columna “Componente (a)” indican “Compuesto 7”, y la primera línea debajo de los encabezamientos de las columnas en la Tabla A2 describe específicamente una mezcla del Compuesto 7 con acibenzolar-*S*-metilo. Las Tablas A3 a A43 se estructuran de manera similar.

Número de tabla	Entrada de la Columna del Componente (a)	Número de tabla	Entrada de la Columna del Componente (a)
A2	Compuesto 7	A23	Compuesto 252
A3	Compuesto 8	A24	Compuesto 253
A4	Compuesto 13	A25	Compuesto 254
A5	Compuesto 17	A26	Compuesto 257

A6	Compuesto 40	A27	Compuesto 258
A7	Compuesto 47	A28	Compuesto 259
A8	Compuesto 81	A29	Compuesto 260
A9	Compuesto 82	A30	Compuesto 261
A10	Compuesto 122	A31	Compuesto 262
A11	Compuesto 136	A32	Compuesto 263
A12	Compuesto 143	A33	Compuesto 264
A13	Compuesto 144	A34	Compuesto 265
A14	Compuesto 161	A35	Compuesto 266
A15	Compuesto 195	A36	Compuesto 267
A16	Compuesto 238	A37	Compuesto 268
A17	Compuesto 239	A38	Compuesto 269
A18	Compuesto 240	A39	Compuesto 270
A19	Compuesto 241	A40	Compuesto 271
A20	Compuesto 244	A41	Compuesto 273
A21	Compuesto 245	A42	Compuesto 275
A22	Compuesto 247	A43	Compuesto 276

La Tabla B1 enumera combinaciones específicas de un compuesto del Componente (b) con el Componente (a) representativas de las mezclas, composiciones y métodos de la presente invención. La primera columna de la Tabla B1 enumera el compuesto específico del Componente (b) (por ejemplo, acibenzolar-*S*-metilo" en la primera línea). La segunda, tercera y cuarta columnas de la Tabla B1 enumeran los rangos de

relaciones en pesos para las concentraciones en las cuales el compuesto del Componente (b) se aplica, típicamente, en un cultivo cultivado en campo con respecto al Componente (a) (por ejemplo, "*2*:1 a 1:180" de acibenzolar-S-metilo con respecto al Componente (a) en peso). Así, por ejemplo, la primera línea de la Tabla B1 describe específicamente que la combinación acibenzolar-*S*-metilo con el Componente (a) se aplica, típicamente, en una relación en peso de 2:1 a 1:180. Las líneas restantes de la Tabla B1 se interpretarán de manera similar. Es de particular importancia una composición que comprende una mezcla de cualquiera de los compuestos que se enumeran en la Modalidad 45 como Componente (a), con un compuesto que se enumera en la columna del Componente (b) de la Tabla B1, de conformidad con las relaciones en peso que se describen en la Tabla B1. De este modo, la Tabla B1 complementa las relaciones específicas descritas en las Tablas A1 a A43 con intervalos de relaciones para estas combinaciones.

Tabla B1

Componente (b)	Relación en peso Relación de peso	Más típica Relación de peso	La más típica Relación de peso
Acibenzolar-*S*-metilo	2:1 a 1:180	1:1 a 1:60	1:1 a 1:18

Aldimorf	30:1 a 1:3	10:1 a 1:1	7:1 a 1:1
Ametoctradina	9:1 a 1:18	3:1 a 1:6	3:1 a 1:3
Amisulbrom	6:1 a 1:18	2:1 a 1:6	1:1 a 1:6
Anilazina	90:1 a 2:1	30:1 a 4:1	22:1 a 4:1
Azaconazol	7:1 a 1:18	2:1 a 1:6	2:1 a 1:4
Azoxistrobina	9:1 a 1:12	3:1 a 1:4	3:1 a 1:3
Benalaxil	4:1 a 1:18	1:1 a 1:6	1:1 a 1:6
Benalaxil-M	4:1 a 1:36	1:1 a 1:12	1:1 a 1:8
Benodanil	18:1 a 1:6	6:1 a 1:2	4:1 a 1:2
Benomilo	45:1 a 1:4	15:1 a 1:1	11:1 a 1:1
Bentiavalicarb o bentiavalicarb-isopropilo	2:1 a 1:36	1:1 a 1:12	1:1 a 1:12
Betoxazina	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1
Binapacrilo	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1
Bifenilo	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1
Bitertanol	15:1 a 1:5	5:1 a 1:2	3:1 a 1:2
Bixafeno	12:1 a 1:9	4:1 a 1:3	2:1 a 1:3
Blasticidina-S	3:1 a 1:90	1:1 a 1:30	1:4 a 1:30
Boscalid	18:1 a 1:6	6:1 a 1:2	4:1 a 1:2
Bromuconazol	15:1 a 1:9	5:1 a 1:3	3:1 a 1:3
Bupirimato	3:1 a 1:90	1:1 a 1:30	1:3 a 1:30
Captafol	90:1 a 1:4	30:1 a 1:2	15:1 a 2:1
Captán	90:1 a 1:4	30:1 a 1:2	15:1 a 2:1

Carbendazim	45:1 a 1:4	15:1 a 1:2	11:1 a 2:1
Carboxin	18:1 a 1:6	6:1 a 1:2	4:1 a 1:2
Carpropamida	15:1 a 1:9	5:1 a 1:3	3:1 a 1:3
Cloroneb	300:1 a 2:1	100:1 a 4:1	100:1 a 14:1
Clorotalonil	90:1 a 1:4	30:1 a 1:2	15:1 a 2:1
Clozolinato	45:1 a 1:2	15:1 a 2:1	11:1 a 2:1
Clotrimazol	15:1 a 1:9	5:1 a 1:3	3:1 a 1:3
Sales de cobre, tales como caldo bordelés (sulfato de cobre tribásico), oxicloruro de cobre, sulfato de cobre e hidróxido de cobre	450:1 a 1:1	150:1 a 4:1	45:1 a 5:1
Ciazofamida	4:1 a 1:18	1:1 a 1:6	1:1 a 1:6
Ciflufenamida	1:1 a 1:90	1:2 a 1:30	1:2 a 1:24
Cimoxanil	6:1 a 1:18	2:1 a 1:6	1:1 a 1:5
Ciproconazol	4:1 a 1:18	1:1 a 1:6	1:1 a 1:6
Ciprodinil	22:1 a 1:9	7:1 a 1:3	4:1 a 1:2
Diclofluanid	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1
Diclocimet	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1
Diclomezina	15:1 a 1:9	5:1 a 1:3	3:1 a 1:3
Dicloran	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1

Dietofencarb	22:1 a 1:9	7:1 a 1:3	7:1 a 1:2
Difenoconazol	4:1 a 1:36	1:1 a 1:12	1:1 a 1:12
Diflumetorim	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1
Dimetirimol	3:1 a 1:90	1:1 a 1:30	1:3 a 1:30
Dimetomorf	9:1 a 1:6	3:1 a 1:2	3:1 a 1:2
Dimoxistrobina	9:1 a 1:18	3:1 a 1:6	2:1 a 1:4
Diniconazol	3:1 a 1:36	1:1 a 1:12	1:1 a 1:8
Diniconazol M	3:1 a 1:90	1:1 a 1:30	1:1 a 1:12
Dinocap	7:1 a 1:9	2:1 a 1:3	2:1 a 1:3
Ditianona	15:1 a 1:4	5:1 a 1:2	5:1 a 1:2
Dodemorf	30:1 a 1:3	10:1 a 1:1	7:1 a 1:1
Dodina	30:1 a 1:2	10:1 a 2:1	10:1 a 2:1
Edifenfos	30:1 a 1:9	10:1 a 1:3	3:1 a 1:3
Enestroburina	9:1 a 1:18	3:1 a 1:6	2:1 a 1:4
Epoxiconazol	3:1 a 1:36	1:1 a 1:12	1:1 a 1:7
Etaconazol	3:1 a 1:36	1:1 a 1:12	1:1 a 1:7
Etaboxam	7:1 a 1:9	2:1 a 1:3	2:1 a 1:3
Etirimol	30:1 a 1:3	10:1 a 1:1	7:1 a 1:1
Etridiazol	30:1 a 1:9	10:1 a 1:3	7:1 a 1:2
Famoxadona	9:1 a 1:18	3:1 a 1:6	2:1 a 1:4
Fenamidona	6:1 a 1:18	2:1 a 1:6	2:1 a 1:4
Fenarimol	3:1 a 1:90	1:1 a 1:30	1:2 a 1:24
Fenbuconazol	3:1 a 1:30	1:1 a 1:10	1:1 a 1:10
Fenfuram	18:1 a 1:6	6:1 a 1:2	4:1 a 1:2

Fenhexamida	30:1 a 1:2	10:1 a 2:1	10:1 a 2:1
Fenoxanil	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 1:1
Fenpiclonil	75:1 a 1:9	25:1 a 1:3	15:1 a 2:1
Fenpropidina	30:1 a 1:3	10:1 a 1:1	7:1 a 1:1
Fenpropimorf	30:1 a 1:3	10:1 a 1:1	7:1 a 1:1
Fenpirazamina	100:1 a 1:100	10:1 a 1:10	3:1 a 1:3
Sal de fentina, tal como el acetato, cloruro o hidróxido	15:1 a 1:9	5:1 a 1:3	3:1 a 1:3
Ferbam	300:1 a 1:2	100:1 a 2:1	30:1 a 4:1
Ferimzona	30:1 a 1:5	10:1 a 1:2	7:1 a 1:2
Fluazinam	22:1 a 1:5	7:1 a 1:2	3:1 a 1:2
Fludioxonil	7:1 a 1:12	2:1 a 1:4	2:1 a 1:4
Flumetover	9:1 a 1:6	3:1 a 1:2	3:1 a 1:2
Flumorf	9:1 a 1:18	3:1 a 1:6	3:1 a 1:3
Fluopicolida	3:1 a 1:18	1:1 a 1:6	1:1 a 1:6
Fluopiram	15:1 a 1:90	5:1 a 1:30	3:1 a 1:3
Fluoroimida	150:1 a 2:1	50:1 a 4:1	37:1 a 5:1
Fluoxastrobina	4:1 a 1:18	1:1 a 1:6	1:1 a 1:6
Fluquinconazol	4:1 a 1:12	1:1 a 1:4	1:1 a 1:4
Flusilazol	15:1 a 1:9	5:1 a 1:3	3:1 a 1:3
Flusulfamida	90:1 a 1:2	30:1 a 2:1	15:1 a 2:1
Flutianil	7:1 a 1:36	2:1 a 1:12	1:1 a 1:6

Flutolanil	18:1 a 1:6	6:1 a 1:2	4:1 a 1:2
Flutriafol	4:1 a 1:12	1:1 a 1:4	1:1 a 1:4
Fluxapiroxad	12:1 a 1:9	4:1 a 1:3	2:1 a 1:3
Folpet	90:1 a 1:4	30:1 a 1:2	15:1 a 2:1
Fosetil-aluminio	225:1 a 2:1	75:1 a 5:1	30:1 a 5:1
Fuberidazol	45:1 a 1:4	15:1 a 1:2	11:1 a 2:1
Furalaxil	15:1 a 1:45	5:1 a 1:15	1:1 a 1:6
Furametpir	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1
Guazatina o iminoctadina	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1
Hexaconazol	15:1 a 1:36	5:1 a 1:12	1:1 a 1:5
Himexazol	225:1 a 2:1	75:1 a 4:1	75:1 a 9:1
Imazalil	7:1 a 1:18	2:1 a 1:6	1:1 a 1:5
Imibenconazol	15:1 a 1:36	5:1 a 1:12	1:1 a 1:5
Yodocarb	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1
Ipconazol	15:1 a 1:36	5:1 a 1:12	1:1 a 1:5
Iprobenfos	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1
Iprodiona	120:1 a 1:2	40:1 a 2:1	15:1 a 2:1
Iprovalicarb	9:1 a 1:9	3:1 a 1:3	2:1 a 1:3
Isoprotiolano	150:1 a 2:1	50:1 a 4:1	45:1 a 5:1
Isopirazam	12:1 a 1:9	4:1 a 1:3	2:1 a 1:3
Isotianil	12:1 a 1:9	4:1 a 1:3	2:1 a 1:3
Kasugamicina	7:1 a 1:90	2:1 a 1:30	1:2 a 1:24
Cresoxim metilo	7:1 a 1:18	2:1 a 1:6	2:1 a 1:4

Mancozeb	180:1 a 1:3	60:1 a 2:1	22:1 a 3:1
Mandipropamid	6:1 a 1:18	2:1 a 1:6	2:1 a 1:4
Maneb	180:1 a 1:3	60:1 a 2:1	22:1 a 3:1
Mepanipirim	18:1 a 1:3	6:1 a 1:1	6:1 a 1:1
Mepronil	7:1 a 1:36	2:1 a 1:12	1:1 a 1:6
Meptildinocap	7:1 a 1:9	2:1 a 1:3	2:1 a 1:3
Metalaxil	15:1 a 1:45	5:1 a 1:15	1:1 a 1:6
Metalaxil-M	7:1 a 1:90	2:1 a 1:30	1:1 a 1:12
Metconazol	3:1 a 1:18	1:1 a 1:6	1:1 a 1:6
Metasulfocarb	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 1:1
Metiram	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 1:1
Metominostrobina	9:1 a 1:12	3:1 a 1:4	3:1 a 1:3
Metrafenona	6:1 a 1:12	2:1 a 1:4	2:1 a 1:4
Miclobutanilo	5:1 a 1:26	1:1 a 1:9	1:1 a 1:8
Naftifina	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1
Neo-asozina (metanoarsonato férrico)	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1
Nuarimol	15:1 a 1:9	5:1 a 1:3	3:1 a 1:3
Octilinona	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 1:1
Ofurace	15:1 a 1:45	5:1 a 1:15	1:1 a 1:6
Orysastrobin	9:1 a 1:12	3:1 a 1:4	3:1 a 1:3
Oxadixil	15:1 a 1:45	5:1 a 1:15	1:1 a 1:6
Ácido oxolínico	30:1 a 1:9	10:1 a 1:3	7:1 a 1:2

Oxpoconazol	15:1 a 1:36	5:1 a 1:12	1:1 a 1:5
Oxicarboxina	18:1 a 1:6	6:1 a 1:2	4:1 a 1:2
Oxitetraciclina	15:1 a 1:9	5:1 a 1:3	3:1 a 1:3
Pefurazoato	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1
Penconazol	1:1 a 1:45	1:2 a 1:15	1:2 a 1:15
Pencicuron	150:1 a 1:2	50:1 a 2:1	11:1 a 2:1
Penflufeno	12:1 a 1:9	4:1 a 1:3	2:1 a 1:3
Pentiopirad	12:1 a 1:9	4:1 a 1:3	2:1 a 1:3
Ácido fosforoso y sales de este	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1
Ftalida	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1
Picoxistrobina	7:1 a 1:18	2:1 a 1:6	1:1 a 1:5
Piperalina	15:1 a 1:9	5:1 a 1:3	3:1 a 1:3
Polioxina	15:1 a 1:9	5:1 a 1:3	3:1 a 1:3
Probenazol	15:1 a 1:9	5:1 a 1:3	3:1 a 1:3
Procloraz	22:1 a 1:4	7:1 a 1:1	7:1 a 1:2
Procimidona	45:1 a 1:3	15:1 a 1:1	11:1 a 2:1
Propamocarb o clorhidrato de propamocarb	30:1 a 1:2	10:1 a 2:1	10:1 a 2:1
Propiconazol	4:1 a 1:18	1:1 a 1:6	1:1 a 1:5
Propineb	45:1 a 1:2	15:1 a 2:1	11:1 a 2:1
Proquinazid	3:1 a 1:36	1:1 a 1:12	1:1 a 1:12
Protiocarb	9:1 a 1:18	3:1 a 1:6	3:1 a 1:3

Protioconazol	6:1 a 1:18	2:1 a 1:6	1:1 a 1:5
Piraclostrobina	9:1 a 1:18	3:1 a 1:6	2:1 a 1:4
Pirametostrobina	9:1 a 1:18	3:1 a 1:6	2:1 a 1:4
Piraoxistrobina	9:1 a 1:18	3:1 a 1:6	2:1 a 1:4
Pirazofos	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 1:1
Piribencarb	15:1 a 1:6	5:1 a 1:2	4:1 a 1:2
Pirifenox	15:1 a 1:9	5:1 a 1:3	3:1 a 1:3
Pirimetanil	30:1 a 1:6	10:1 a 1:2	3:1 a 1:2
Piriofenona	6:1 a 1:12	2:1 a 1:4	2:1 a 1:4
Piroquilona	15:1 a 1:9	5:1 a 1:3	3:1 a 1:3
Pirrolnitrina	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1
Quinconazol	4:1 a 1:12	1:1 a 1:4	1:1 a 1:4
Quinometionato	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1
Quinoxifeno	4:1 a 1:18	1:1 a 1:6	1:1 a 1:6
Quintoceno	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1
Siltiofam	7:1 a 1:18	2:1 a 1:6	2:1 a 1:4
Simeconazol	15:1 a 1:36	5:1 a 1:12	1:1 a 1:5
Espiroxamina	22:1 a 1:4	7:1 a 1:2	5:1 a 1:2
Estreptomicina	15:1 a 1:9	5:1 a 1:3	3:1 a 1:3
Azufre	300:1 a 3:1	100:1 a 9:1	75:1 a 9:1
Tebuconazol	7:1 a 1:18	2:1 a 1:6	1:1 a 1:5
Tebufloquina	100:1 a 1:100	10:1 a 1:10	3:1 a 1:3
Tecloftalam	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1

Tecnaceno	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1
Terbinafina	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1
Tetraconazol	15:1 a 1:36	5:1 a 1:12	1:1 a 1:5
Tiabendazol	45:1 a 1:4	15:1 a 1:2	11:1 a 2:1
Tifluzamida	15:1 a 1:9	5:1 a 1:3	3:1 a 1:3
Tiofanato	45:1 a 1:3	15:1 a 2:1	11:1 a 2:1
Tiofanato-metilo	45:1 a 1:3	15:1 a 2:1	11:1 a 2:1
Tiram	150:1 a 1:2	50:1 a 2:1	37:1 a 5:1
Tiadinil	12:1 a 1:9	4:1 a 1:3	2:1 a 1:3
Metil tolclofos	150:1 a 1:2	50:1 a 2:1	37:1 a 5:1
Tolilfluanida	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1
Triadimefon	15:1 a 1:36	5:1 a 1:12	1:1 a 1:5
Triadimenol	15:1 a 1:36	5:1 a 1:12	1:1 a 1:5
Triarimol	3:1 a 1:90	1:1 a 1:30	1:2 a 1:24
Triazóxido	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	15:1 a 2:1
Triciclazol	15:1 a 1:9	5:1 a 1:3	3:1 a 1:3
Tridemorf	30:1 a 1:3	10:1 a 1:1	7:1 a 1:1
Trifloxistrobin	6:1 a 1:18	2:1 a 1:6	2:1 a 1:4
Triflumizol	15:1 a 1:9	5:1 a 1:3	3:1 a 1:3
Triforina	15:1 a 1:9	5:1 a 1:3	3:1 a 1:3
Trimorfamida	45:1 a 1:9	15:1 a 1:3	7:1 a 1:2
Triticonazol	15:1 a 1:36	5:1 a 1:12	1:1 a 1:5
Uniconazol	15:1 a 1:36	5:1 a 1:12	1:1 a 1:5
Validamicina	150:1 a 1:36	50:1 a 1:12	3:1 a 1:3

Valifenalato	6:1 a 1:18	2:1 a 1:6	2:1 a 1:4
Vinclozolina	120:1 a 1:2	40:1 a 2:1	15:1 a 2:1
Zineb	150:1 a 1:2	50:1 a 2:1	37:1 a 5:1
Ziram	150:1 a 1:2	50:1 a 2:1	37:1 a 5:1
Zoxamida	6:1 a 1:18	2:1 a 1:6	2:1 a 1:4
5-cloro-6-(2,4,6-trifluorofenil)-7-(4-metilpiperidin-1-il)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina	15:1 a 1:36	5:1 a 1:12	1:1 a 1:6
N-[2-[4-[[3-(4-clorofenil)-2-propin-1-il]oxi]-3-metoxifenil]etil]-3-metil-2-[(metilsulfonil)amino] butanamida	6:1 a 1:18	2:1 a 1:6	2:1 a 1:4
N-[2-[4-[[3-(4-clorofenil)-2-propin-1-il]oxi]-3-metoxifenil]etil]-3-metil-2-[(etilsulfonil)amino] butanamida	6:1 a 1:18	2:1 a 1:6	2:1 a 1:4

2-butoxi-6-yodo-3-propil-4*H*-1-benzopiran-4-ona	3:1 a 1:36	1:1 a 1:12	1:1 a 1:12
3-[5-(4-clorofenil)-2,3-dimetil-3-isoxazolidinil]piridina	15:1 a 1:9	5:1 a 1:3	3:1 a 1:3
N'-[4-[[3-[(4-clorofenil)metil]-1,2,4-tiadiazol-5-il]oxi]-2,5-dimetilfenil]-*N*-etil-*N*-metilmetanimidamida	20:1 a 1:20	8:1 a 1:8	3:1 a 1:3
4-fluorofenil *N*-[1-[[[1-(4-cianofenil)etil] sulfonil]metil]propil] carbamato	6:1 a 1:18	2:1 a 1:6	2:1 a 1:4
N-[[(ciclopropilmetoxi) amino][6-(difluorometoxi)-2,3-difluorofenil]metilen]benceneacetamida	1:1 a 1:90	1:2 a 1:30	1:2 a 1:24

α-[metoxiimino]-*N*-metil-2-[[[1-[3-(trifluorometil)fenil]etoxi]imino]metil]bencenoacetamida	9:1 a 1:18	3:1 a 1:6	3:1 a 1:3
N'-[4-[4-cloro-3-(trifluorometil)fenoxi]-2,5-dimetilfenil]-*N*-etil-*N*-metilmetanimidamida	15:1 a 1:18	5:1 a 1:6	3:1 a 1:3
N-(4-cloro-2-nitrofenil)-*N*-etil-4-metilbencenosulfonamida	15:1 a 1:18	5:1 a 1:6	3:1 a 1:3
2-[[[3-(2,6-diclorofenil)-1-metil-2-propen-1-iliden]amino]oxi]metil]-α-(metoxiimino)-N-metilbencenoacetamida	9:1 a 1:18	3:1 a 1:6	3:1 a 1:3

N-[4-[[[[(1-metil-1*H*-tetrazol-5-il)fenilmetilen]amino]oxi]metil]-2-tiazolil]carbamato de pentilo	9:1 a 1:18	3:1 a 1:6	3:1 a 1:3
N-[6-[[[[(1-metil-1*H*-tetrazol-5-il)fenilmetilen]amino]oxi]metil]-2-piridinil]carbamato de pentilo	9:1 a 1:18	3:1 a 1:6	3:1 a 1:3
2-[(3-bromo-6-quinolinil)oxi]-*N*-(1,1-dimetil-2-butin-1-il)-2-(metiltio)acetamida	5:1 a 1:22	2:1 a 1:8	2:1 a 1:4
2-[(3-etinil-6-quinolinil)oxi]-*N*-[1-(hidroximetil)-1-metil-2-propin-1-il]-2-(metiltio)acetamida	5:1 a 1:22	2:1 a 1:8	2:1 a 1:4

N-(1,1-dimetil-2-butin-1-il)-2-[(3-etinil-6-quinolinil)oxi]-2-(metiltio)acetamida	5:1 a 1:22	2:1 a 1:8	2:1 a 1:4

Como se mencionó anteriormente, la presente invención incluye modalidades en donde en la composición que comprende los componentes (a) y (b), el componente (b) comprende por lo menos un compuesto fungicida de cada uno de los dos grupos seleccionados de (b1) a (b46). Las Tablas C1 a C43 enumeran mezclas específicas (los números de los compuestos se refieren a los compuestos de la Tabla índice A) para ilustrar modalidades en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto fungicida de cada uno de los dos grupos seleccionados de (b1) a (b46). En la Tabla C1, cada línea debajo de los encabezamientos de las columnas “Componente (a)” y “Componente (b)” describe, específicamente, una mezcla del Componente (a), que es el Compuesto 3, con al menos dos compuestos fungicidas del Componente (b). Las entradas debajo del encabezamiento “Relaciones ilustrativas”, describen tres relaciones en peso específicas del Componente (a) a cada compuesto fungicida del Componente (b) en secuencia para la mezcla descrita. Por ejemplo, la primera línea describe una mezcla del Compuesto 3 con ciproconazol y azoxistrobina y

enumera relaciones en peso del Compuesto 3 al ciproconazol a la azoxistrobina de 1:1:1, 2:1:1 o 3:1:1.

Tabla C1

Componente (a)	Componente (b)		Relaciones ilustrativas(*)		
Compuesto 3	Ciproconazol	Azoxistrobina	1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compuesto 3	Ciproconazol	Cresoxim metilo	1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compuesto 3	Ciproconazol	Picoxistrobina	1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compuesto 3	Ciproconazol	Piraclostrobina	1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compuesto 3	Ciproconazol	Pirametrostrobina	1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compuesto 3	Ciproconazol	Piraoxistrobina	1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compuesto 3	Ciproconazol	Trifloxistrobin	1:1:1	2:1:1	3:1:1
Compuesto 3	Ciproconazol	Bixafeno	1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compuesto 3	Ciproconazol	Boscalid	1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compuesto 3	Ciproconazol	Ciflufenamida	1:2:1	2:2:1	3:2:1
Compuesto 3	Ciproconazol	Fluopiram	1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compuesto 3	Ciproconazol	Isopirazam	1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compuesto 3	Ciproconazol	Metrafenona	1:1:2	2:1:2	3:1:2
Compuesto 3	Ciproconazol	Pentiopirad	1:1:2	2:1:2	3:1:2

Compuesto 3	Ciproconazol	Proquinazid		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Ciproconazol	Piriofenona		1:1:2 2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Ciproconazol	Quinoxifeno		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Ciproconazol	Sedaxane		1:1:2 2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Ciproconazol	Picoxistrobina	Proquinazid	1:1:1:1 2:1:1:1 3:1:1:1
Compuesto 3	Ciproconazol	Trifloxistrobin	Proquinazid	1:1:1:1 2:1:1:1 3:1:1:1
Compuesto 3	Difenconazol	Azoxistrobina		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Difenconazol	Cresoxim metilo		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Difenconazol	Picoxistrobina		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Difenconazol	Piraclostrobina		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Difenconazol	Pirametostrobina		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Difenoconazol	Piraoxistrobina		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Difenconazol	Trifloxistrobin		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Difenconazol	Bixafeno		1:1:2 2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Difenconazol	Boscalid		1:1:2 2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Difenconazol	Ciflufenamida		1:2:1 2:2:1 3:2:1
Compuesto 3	Difenconazol	Fluopiram		1:1:2 2:1:2 3:1:2

Compuesto 3	Difenconazol	Isopirazam		1:1:2 2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Difenconazol	Metrafenona		1:1:2 2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Difenconazol	Pentiopirad		1:1:2 2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Difenconazol	Proquinazid		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Difenconazol	Piriofenona		1:1:2 2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Difenconazol	Quinoxifeno		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Difenconazol	Sedaxane		1:1:2 2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Difenconazol	Picoxistrobina	Proquinazid	1:1:1:1 2:1:1:1 3:1:1:1
Compuesto 3	Difenconazol	Trifloxistrobin	Proquinazid	1:1:1:1 2:1:1:1 3:1:1:1
Compuesto 3	Epoxiconazol	Azoxistrobina		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Epoxiconazol	Cresoxim metilo		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Epoxiconazol	Picoxistrobina		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Epoxiconazol	Piraclostrobina		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Epoxiconazol	Pirametostrobina		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Epoxiconazol	Piraoxistrobina		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Epoxiconazol	Trifloxistrobin		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Epoxiconazol	Bixafeno		1:1:2 2:1:2 3:1:2

Compuesto 3	Epoxiconazol	Boscalid		1:1:2 2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Epoxiconazol	Ciflufenamida		1:2:1 2:2:1 3:2:1
Compuesto 3	Epoxiconazol	Fluopiram		1:1:2 2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Epoxiconazol	Isopirazam		1:1:2 2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Epoxiconazol	Metrafenona		1:1:2 2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Epoxiconazol	Pentiopirad		1:1:2 2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Epoxiconazol	Proquinazid		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Epoxiconazol	Piriofenona		1:1:2 2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Epoxiconazol	Quinoxifeno		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Epoxiconazol	Sedaxane		1:1:2 2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Epoxiconazol	Picoxistrobina	Proquinazid	1:1:1:1 2:1:1:1 3:1:1:1
Compuesto 3	Epoxiconazol	Trifloxistrobin	Proquinazid	1:1:1:1 2:1:1:1 3:1:1:1
Compuesto 3	Metconazol	Azoxistrobina		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Metconazol	Cresoxim metilo		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Metconazol	Picoxistrobina		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Metconazol	Piraclostrobina		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Metconazol	Pirametostrobina		1:1:1 2:1:1 3:1:1

Compuesto 3	Metconazol	Piraoxistrobina		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Metconazol	Trifloxistrobin		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Metconazol	Bixafeno		1:1:2 2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Metconazol	Boscalid		1:1:2 2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Metconazol	Ciflufenamida		1:2:1 2:2:1 3:2:1
Compuesto 3	Metconazol	Fluopiram		1:1:2 2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Metconazol	Isopirazam		1:1:2 2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Metconazol	Metrafenona		1:1:2 2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Metconazol	Pentiopirad		1:1:2 2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Metconazol	Proquinazid		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Metconazol	Piriofenona		1:1:2 2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Metconazol	Quinoxifeno		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Metconazol	Sedaxane		1:1:2 2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Metconazol	Picoxistrobina	Proquinazid	1:1:1:1 2:1:1:1 3:1:1:1
Compuesto 3	Metconazol	Trifloxistrobin	Proquinazid	1:1:1:1 2:1:1:1 3:1:1:1
Compuesto 3	Miclobutanilo	Azoxistrobina		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Miclobutanilo	Cresoxim metilo		1:1:1 2:1:1 3:1:1

Compuesto 3	Miclobutanilo	Picoxistrobina	1:1:1	2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Miclobutanilo	Piraclostrobina	1:1:1	2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Miclobutanilo	Pirametostrobina	1:1:1	2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Miclobutanilo	Piraoxistrobina	1:1:1	2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Miclobutanilo	Trifloxistrobin	1:1:1	2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Miclobutanilo	Bixafeno	1:1:2	2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Miclobutanilo	Boscalid	1:1:2	2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Miclobutanilo	Ciflufenamida	1:2:1	2:2:1 3:2:1
Compuesto 3	Miclobutanilo	Fluopiram	1:1:2	2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Miclobutanilo	Isopirazam	1:1:2	2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Miclobutanilo	Metrafenona	1:1:2	2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Miclobutanilo	Pentiopirad	1:1:2	2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Miclobutanilo	Proquinazid	1:1:1	2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Miclobutanilo	Piriofenona	1:1:2	2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Miclobutanilo	Quinoxifeno	1:1:1	2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Miclobutanilo	Sedaxane	1:1:2	2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Miclobutanilo	Picoxistrobina Proquinazid	1:1:1:1	2:1:1:1 3:1:1:1

Compuesto 3	Miclobutanilo	Trifloxistrobin	Proquinazid	1:1:1:1 2:1:1:1 3:1:1:1
Compuesto 3	Protioconazol	Azoxistrobina		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Protioconazol	Cresoxim metilo		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Protioconazol	Picoxistrobina		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Protioconazol	Piraclostrobina		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Protioconazol	Pirametostrobina		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Protioconazol	Piraoxistrobina		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Protioconazol	Trifloxistrobin		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Protioconazol	Bixafeno		1:1:2 2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Protioconazol	Boscalid		1:1:2 2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Protioconazol	Ciflufenamida		1:2:1 2:2:1 3:2:1
Compuesto 3	Protioconazol	Fluopiram		1:1:2 2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Protioconazol	Isopirazam		1:1:2 2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Protioconazol	Metrafenona		1:1:2 2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Protioconazol	Pentiopirad		1:1:2 2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Protioconazol	Proquinazid		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Protioconazol	Piriofenona		1:1:2 2:1:2 3:1:2

Compuesto 3	Protioconazol	Quinoxifeno		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Protioconazol	Sedaxane		1:1:2 2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Protioconazol	Picoxistrobina	Proquinazid	1:1:1:1 2:1:1:1 3:1:1:1
Compuesto 3	Protioconazol	Trifloxistrobin	Proquinazid	1:1:1:1 2:1:1:1 3:1:1:1
Compuesto 3	Tebuconazol	Azoxistrobina		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Tebuconazol	Cresoxim metilo		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Tebuconazol	Picoxistrobina		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Tebuconazol	Piraclostrobina		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Tebuconazol	Pirametostrobina		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Tebuconazol	Piraoxistrobina		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Tebuconazol	Trifloxistrobin		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Tebuconazol	Bixafeno		1:1:2 2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Tebuconazol	Boscalid		1:1:2 2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Tebuconazol	Ciflufenamida		1:2:1 2:2:1 3:2:1
Compuesto 3	Tebuconazol	Fluopiram		1:1:2 2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Tebuconazol	Isopirazam		1:1:2 2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Tebuconazol	Metrafenona		1:1:2 2:1:2 3:1:2

Compuesto 3	Tebuconazol	Pentiopirad		1:1:2 2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Tebuconazol	Proquinazid		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Tebuconazol	Piriofenona		1:1:2 2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Tebuconazol	Quinoxifeno		1:1:1 2:1:1 3:1:1
Compuesto 3	Tebuconazol	Sedaxane		1:1:2 2:1:2 3:1:2
Compuesto 3	Tebuconazol	Picoxistrobina	Proquinazid	1:1:1:1 2:1:1:1 3:1:1:1
Compuesto 3	Tebuconazol	Trifloxistrobin	Proquinazid	1:1:1:1 2:1:1:1 3:1:1:1

(*) Relaciones del Componente (a) con respecto al Componente (b) en secuencia, en peso.

Cada una de las Tablas C2 a C43 se estructuró de la misma manera que la Tabla C1 anterior, excepto que las entradas debajo del encabezamiento de la columna “Componente (a)” se reemplazan por la entrada de la columna del Componente (a) respectiva que se muestra más abajo. Así, por ejemplo, en la Tabla C2 las entradas debajo del encabezamiento de la columna “Componente (a)” indican “Compuesto 7”, y la primera línea debajo de los encabezamientos de las columnas de la Tabla C2 describe específicamente una mezcla del Compuesto 7 con ciproconazol y azoxistrobina, y las relaciones en peso ilustrativas de 1:1:1, 2:1:1 y 3:1:1 del Compuesto 7:ciproconazol:azoxistrobina. Las Tablas C3 a C43 se estructuran de manera similar.

Número de tabla	Entrada de la Columna del Componente (a)	Número de tabla	Entrada de la Columna del Componente (a)
C2	Compuesto 7	C23	Compuesto 252
C3	Compuesto 8	C24	Compuesto 253
C4	Compuesto 13	C25	Compuesto 254
C5	Compuesto 17	C26	Compuesto 257
C6	Compuesto 40	C27	Compuesto 258
C7	Compuesto 47	C28	Compuesto 259
C8	Compuesto 81	C29	Compuesto 260
C9	Compuesto 82	C30	Compuesto 261

C10	Compuesto 122	C31	Compuesto 262
C11	Compuesto 136	C32	Compuesto 263
C12	Compuesto 143	C33	Compuesto 264
C13	Compuesto 144	C34	Compuesto 265
C14	Compuesto 161	C35	Compuesto 266
C15	Compuesto 195	C36	Compuesto 267
C16	Compuesto 238	C37	Compuesto 268
C17	Compuesto 239	C38	Compuesto 269
C18	Compuesto 240	C39	Compuesto 270
C19	Compuesto 241	C40	Compuesto 271
C20	Compuesto 244	C41	Compuesto 273
C21	Compuesto 245	C42	Compuesto 275
C22	Compuesto 247	C43	Compuesto 276

Destaca una composición de la presente invención que comprende un compuesto de la Fórmula **1** (o un *N*-óxido o sal de estos), con al menos otro compuesto fungicida que tiene un sitio de acción diferente del compuesto de la Fórmula **1**. En ciertos casos, una combinación con por lo menos otro compuesto fungicida que tenga un espectro similar de control, pero un sitio distinto de acción, será especialmente ventajosa para el manejo de la resistencia. Por consiguiente, una composición de la presente invención puede comprender, ventajosamente, al menos un compuesto activo fungicida seleccionado del grupo que consiste en (b1) a (b46) como se

describe anteriormente, que tiene un espectro similar de control pero un sitio de acción diferente.

Las composiciones del componente (a), o componente (a) con el componente (b), pueden mezclarse, además, con uno o más compuestos o agentes biológicamente activos que incluyen insecticidas, nematocidas, bactericidas, acaricidas, herbicidas, protectores herbicidas, reguladores del crecimiento tales como inhibidores de mudas de los insectos y estimulantes para raíces, quimioesterilizantes, semioquímicos, repelentes, atrayentes, feromonas, estimulantes de la alimentación, nutrientes para plantas, otros compuestos biológicamente activos o bacterias entomopatogénicas, virus u hongos para formar un pesticida multicomponente que brinda un espectro aún más amplio de protección agrícola. Así, la presente invención está relacionada, además, con una composición que comprende una cantidad eficaz como fungicida del componente (a), o una mezcla del componente (a) con componente (b), y una cantidad biológicamente eficaz de al menos un agente o compuesto biológicamente activo adicional, y puede comprender, además, al menos un surfactante, un diluyente sólido o un diluyente líquido. Los otros compuestos o agentes biológicamente activos pueden formularse, además, en composiciones que comprenden por lo menos uno de un surfactante, diluyente sólido o líquido. Para las composiciones de la presente invención, pueden formularse uno

o más de otros agentes o compuestos biológicamente activos junto con uno o ambos componentes (a) y (b), para formar una premezcla, o uno o más de otros agentes o compuestos biológicamente activos pueden formularse por separado de los componentes (a) y (b), y las formulaciones pueden combinarse antes de la aplicación (por ejemplo, en un depósito de aspersión) o, alternativamente, aplicarse en sucesión.

Los ejemplos de tales compuestos o agentes biológicamente activos con los que pueden formularse las composiciones del componente (a), o el componente (a) con el componente (b), son: insecticidas tales como abamectina, acefato, acetamiprida, acetoprol, aldicarb, amidoflumet, amitraz, avermectina, azadiractina, azinfos-metilo, bifentrina, bifenazato, bistriflurón, buprofezina, carbofurano, cartap, quinometionato, clorfenapir, clorfluazurón, clorantraniliprol, clorpirifos, clorpirifos-metilo, clorobenzilato, cromafenozida, clotianidina, ciantraniliprol, ciflumetofen, ciflutrina, beta-ciflutrina, cihalotrina, gamma-cihalotrina, lambda-cihalotrina, cihexatina, cipermetrina, ciromazina, deltametrina, diafentiuron, diazinon, dicofol, dieldrina, dienoclor, diflubenzuron, dimeflutrina, dimetoato, dinotefurano, diofenolano, emamectina, endosulfano, esfenvalerato, etiprol, etoxazol, fenamifos, fenazaquina, óxido de fenbutatina, fenotiocarb, fenoxicarb, fenpropatrina,

fenpiroximato, fenvalerato, fipronil, flonicamid, flubendiamida, flucitrinato, tau-fluvalinato, flufenerim, flufenoxurón, fonofós, halofenozida, hexaflumurón, hexitiazox, hidrametilnona, imiciafos, imidacloprid, indoxacarb, isofenfos, lufenurón, malatión, meperflutrina, metaflumizona, metaldehído, metamidofos, metidation, metomilo, metopreno, metoxiclor, metoxifenozida, metoflutrina, milbemicina oxima, monocrotofós, nicotina, nitenpiram, nitiazina, novalurón, noviflumurón, oxamilo, parationa, paration-metilo, permetrina, forato, fosalona, fosmet, fosfamidón, pirimicarb, profenofos, proflutrina, propargita, protiocarb, protrifenbuto, pimetrozina, pirafluprol, piretrina, piridabeno, piridalilo, pirifluquinazon, piriprol, piriproxifeno, rotenona, rianodina, espinetoram, espinosad, espiridiclofeno, espiromesifeno, espirotetramat, sulfoxaflor, sulprofos, tebufenozida, tebufenpirad, teflubenzurón, teflutrina, terbufos, tetraclorvinfós, tetrametilflutina, tiacloprid, tiametoxam, tiodicarb, tiosultap-sodio, tolfenpirad, tralometrina, triazamato, triclorfón, triflumurón; nematocidas tales como aldicarb, imiciafos, oxamil y fenamifos; bactericidas tales como estreptomicina; acaricidas tales como amitraz, quinometionato, clorobenzilato, cienopirafeno, cihexatina, dicofol, dienoclor, etoxazol, fenazaquina, óxido de fenbutatina,

fenpropatrina, fenpiroximato, hexitiazox, propargita, piridabeno y tebufenpirad; y agentes biológicos que incluyen bacterias entomopatogénicas, tales como *Bacillus thuringiensis* subespecie *aizawai, Bacillus thuringiensis*, subespecie *kurstaki* y las delta endotoxinas encapsuladas de *Bacillus thuringiensis* (por ejemplo, Cellcap, MPV, MPVII); hongos entomopatogénicos, tales como hongo de la muscardina verde; y virus entomopatogénicos que incluyen baculovirus, virus de la poliedrosis nuclear (NPV), tal como HzNPV, AfNPV; y virus de la granulosis (GV), tal como CpGV.

Las referencias generales para estos protectores agrícolas (es decir, insecticidas, fungicidas, nematocidas, acaricidas, herbicidas y agentes biológicos) incluyen *The Pesticide Manual, 13.° edición*, C. D. Tomlin, Ed., British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, U.K., 2003 y *The BioPesticide Manual, 2.° edición*, L. G. Copping, Ed., British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, U.K., 2001.

Para las modalidades en donde se usa uno o más de los productos de mezcla, la relación en peso de estos varios productos de mezcla (en total) a componente (a), o una mezcla de componente (a) con el componente (b) es, generalmente, entre aproximadamente 1:3000 y aproximadamente 3000:1. Se destacan las relaciones en peso entre aproximadamente 1:100 y aproximadamente 3000:1, o entre aproximadamente 1:30 y aproximadamente 300:1 (por ejemplo, relaciones entre

aproximadamente 1:1 y aproximadamente 30:1). Resultará evidente que incluir estos componentes adicionales podrá expandir el espectro de enfermedades controladas, más allá del espectro controlado por el componente (a), o una mezcla del componente (a) con el componente (b).

Los compuestos del componente (a) y/o las combinaciones de estos con los componentes del componente (b) y/o uno o más compuestos o agentes biológicamente activos, pueden aplicarse a plantas genéticamente transformadas para expresar proteínas tóxicas para plagas de invertebrados (tales como delta-endotoxinas de *Bacillus thuringiensis*). El efecto del presente componente (a) aplicado exógenamente solo o en combinación con el componente (b), puede ser sinérgico con las proteínas de toxina expresadas.

Destaca la combinación o la composición que comprende el componente (a), o los componentes (a) y (b), como se describe en la Breve descripción de la invención, que comprende, además, al menos un compuesto o agente para controlar la plaga de invertebrados (por ejemplo, insecticida, acaricida). Destaca, particularmente, una composición que comprende el componente (a) y al menos un (es decir, uno o más) compuesto o agente para controlar la plaga de invertebrados, que puede, entonces, combinarse posteriormente con el componente (b) para proporcionar una composición que comprende los componentes (a) y (b), y uno o más de los compuestos o agentes para controlar

la plaga de invertebrados. Alternativamente, sin mezclar primero con el componente (b), se puede aplicar una cantidad biológicamente eficaz de la composición que comprende el componente (a) con al menos un agente para controlar la plaga de invertebrados a una planta o semilla de la planta (directamente o a través del ambiente de la planta o semilla de la planta) para proteger la planta o semilla de la planta contra enfermedades causadas por patógenos fúngicos y daños causados por plagas de invertebrados.

Para modalidades en donde se usa uno o más compuestos para controlar la plaga de invertebrados, la relación en peso de estos compuestos (en total) a los compuestos del componente (a) es, típicamente, entre aproximadamente 1:3000 y aproximadamente 3000:1. Se destacan las relaciones en peso de entre aproximadamente 1:300 y aproximadamente 300:1 (por ejemplo, relaciones de entre aproximadamente 1:30 y aproximadamente 30:1). Una persona con experiencia en la técnica podrá determinar fácilmente mediante experimentación simple las cantidades biológicamente eficaces de ingredientes activos que se requieren para el espectro deseado de actividad biológica.

Destaca una composición de la presente invención que comprende, además de un compuesto de un componente (a), solo o combinado con un componente (a), solo o combinado con un componente (b), al menos un compuesto o agente para controlar la plaga de invertebrados seleccionado del grupo que consiste

en abamectina, acefato, acetamiprida, acetoprol, acrinatrina, aldicarb, amidoflumet, amitraz, avermectina, azadiractina, azinfos-metilo, bifentrina, bifenazato, bistriflurón, buprofezina, carbofurano, cartap, quinometionato, clorfenapir, clorfluazurón, clorantraniliprol, clorpirifos, clorpirifos-metilo, clorobenzilato, cromafenozida, clotianidina, ciantraniliprol, ciflumetofeno, ciflutrina, beta-ciflutrina, cihalotrina, gamma-cihalotrina, lambda-cihalotrina, cihexatina, cipermetrina, ciromacina, deltametrina, diafentiurón, diazinona, dicofol, dieldrina, dienoclor, diflubenzurón, dimeflutrina, dimetoato, dinotefurano, diofenolano, emamectina, ensodulfán, esfenvalerato, etiprol, etoxazol, fenamifos, fenazaquina, óxido de fenbutatina, fenotiocarb, fenoxicarb, fenpropatrina, fenpiroximato, fenvaleriato, fipronil, flonicamid, flubendiamida, flucitrinato, tau-fluvalinato, flufenerim, flufenoxurón, fonofós, halofenozida, hexaflumurón, hexitiazox, hidrametilnona, imiciafos, imidacloprid, indoxacarb, isofenfos, lufenurón, malatión, meperflutrina, metaflumizona, metaldehído, metamidofos, metidation, metomilo, metopreno, metoxiclor, metoxifenozida, metoflutrina, milbemicina oxima, monocrotofós, nicotina, nitenpiram, nitiazina, novalurón, noviflumurón, oxamilo, parationa, paration-metilo, permetrina, forato, fosalona, fosmet, fosfamidón, pirimicarb, profenofos, proflutrina,

propargita, protrifenbuto, pimetrozina, pirafluprol, piretrina, piridabeno, piridalilo, pirifluquinazon, piriprol, piriproxifeno, rotenona, rianodina, espinetoram, espinosad, espiridiclofeno, espiromesifeno, espirotetramat, sulfoxaflor, sulprofos, tebufenozida, tebufenpirad, teflubenzurón, teflutrina, terbufos, tetraclorvinfós, tetrametilflutina, tiacloprid, tiametoxam, tiodicarb, tiosultap-sodio, tolfenpirad, tralometrina, triazamato, triclorfón, triflumurón, *Bacillus thuringiensis* subespecie *aizawai*, *Bacillus thuringiensis*, subespecie *kurstaki*, nucleopoliedroviruses, delta endotoxinas encapsuladas de *Bacillus thuringiensis*, baculovirus, bacterias entomopatógenas, virus entomopatógenos y hongos entomopatógenos. Destaca la lista anteriormente descrita que excluye meperflutrina, sulfoxaflor y tetrametilflutrina.

En algunos casos, las combinaciones de un compuesto del componente (a), solo o en una mezcla con el componente (b), con otros compuestos o agentes (es decir, ingredientes activos) biológicamente activos (particularmente, control de plagas de invertebrados) pueden producir un efecto mayor que el efecto aditivo (es decir, sinérgico). Siempre es deseable reducir la cantidad de ingredientes activos liberados en el ambiente y al mismo tiempo asegurar un control eficaz de las plagas. Cuando se produce una sinergia de los ingredientes activos para controlar la plaga de invertebrados con índices

de aplicación que dan niveles agronómicamente satisfactorios de control de la plaga de invertebrados, estas combinaciones pueden ser ventajosas para reducir el costo de producción del cultivo y disminuir la carga ambiental.

La Tabla D1 enumera combinaciones específicas de agentes para controlar la plaga de invertebrados con el Compuesto 3 (identificado en la Tabla índice A) como un compuesto del componente (a) representativo de mezclas y composiciones que comprenden estos ingredientes activos y métodos de uso de estos, de conformidad con la presente invención. La segunda columna de la Tabla D1 enumera los agentes específicos para el control de plagas de invertebrados (por ejemplo, “abamectina” en la primera línea). La tercera columna de la Tabla D1 enumera el modo de acción (de ser conocido) o la clase química de los agentes para el control de plagas de invertebrados. La cuarta columna de la Tabla D1 enumera la(s) modalidad(es) de rangos de relaciones en peso para las concentraciones en las cuales el agente para controlar las plagas de invertebrados se aplica, típicamente, con respecto al Compuesto 3, solo o combinado con el componente (b) (por ejemplo, “50:1 a 1:50” de abamectina con respecto a un Compuesto 3 en peso). Así, por ejemplo, la primera línea de la Tabla D1 describe específicamente que la combinación del Compuesto 3 con abamectina se aplica, típicamente, en una

relación en peso de 50:1 a 1:50. Las líneas restantes de la Tabla D1 se interpretarán de manera similar.

Tabla D1

Componente (a)	Agente para controlar plagas de invertebrados	Modo de acción o clase química	Relación en peso Relación de peso
Compuesto 3	Abamectina	Lactonas macrocíclicas	50:1 a 1:50
Compuesto 3	Acetamiprida	Neonicotinoides	150:1 a 1:200
Compuesto 3	Amitraz	Ligandos del receptor de octopamina	200:1 a 1:100
Compuesto 3	Avermectina	Lactonas macrocíclicas	50:1 a 1:50
Compuesto 3	Azadiractina	Agonistas de la ecdisona	100:1 a 1:120
Compuesto 3	Beta-ciflutrina	Moduladores del canal de sodio	150:1 a 1:200
Compuesto 3	Bifentrina	Moduladores del canal de sodio	100:1 a 1:10

Compuesto 3	Buprofezina	Inhibidores de la síntesis de la quitina	500:1 a 1:50
Compuesto 3	Cartap	Análogos de la nereistoxina	100:1 a 1:200
Compuesto 3	Clorantraniliprol	Ligandos del receptor de rianodina	100:1 a 1:120
Compuesto 3	Clorfenapir	Inhibidores del transporte electrónico mitocondrial	300:1 a 1:200
Compuesto 3	Clorpirifos	Inhibidores de la colinesterasa	500:1 a 1:200
Compuesto 3	Clotianidina	Neonicotinoides	100:1 a 1:400
Compuesto 3	Ciantraniliprol	Ligandos del receptor de rianodina	100:1 a 1:120
Compuesto 3	Ciflutrina	Moduladores del canal de sodio	150:1 a 1:200
Compuesto 3	Cialotrina	Moduladores del canal de sodio	150:1 a 1:200

Compuesto 3	Cipermetrina	Moduladores del canal de sodio	150:1 a 1:200
Compuesto 3	Ciromacina	Inhibidores de la síntesis de la quitina	400:1 a 1:50
Compuesto 3	Deltametrina	Moduladores del canal de sodio	50:1 a 1:400
Compuesto 3	Dieldrina	Insecticidas de ciclodieno	200:1 a 1:100
Compuesto 3	Dinotefurano	Neonicotinoides	150:1 a 1:200
Compuesto 3	Diofenolán	Inhibidor de muda	150:1 a 1:200
Compuesto 3	Emamectina	Lactonas macrocíclicas	50:1 a 1:10
Compuesto 3	Ensodulfano	Insecticidas de ciclodieno	200:1 a 1:100
Compuesto 3	Esfenvalerato	Moduladores del canal de sodio	100:1 a 1:400
Compuesto 3	Etiprol	Bloqueadores del canal de cloruro regulado por GABA	200:1 a 1:100

Compuesto 3	Fenotiocarb		150:1 a 1:200
Compuesto 3	Fenoxicarb	Imitadores de la hormona juvenil	500:1 a 1:100
Compuesto 3	Fenvalerato	Moduladores del canal de sodio	150:1 a 1:200
Compuesto 3	Fipronil	Bloqueadores del canal de cloruro regulado por GABA	150:1 a 1:100
Compuesto 3	Flonicamida		200:1 a 1:100
Compuesto 3	Flubendiamida	Ligandos del receptor de rianodina	100:1 a 1:120
Compuesto 3	Flufenoxurón	Inhibidores de la síntesis de la quitina	200:1 a 1:100
Compuesto 3	Hexaflumurón	Inhibidores de la síntesis de la quitina	300:1 a 1:50

Compuesto 3	Hidrametilnon	Inhibidores del transporte electrónico mitocondrial	150:1 a 1:250
Compuesto 3	Imidacloprida	Neonicotinoides	1000:1 a 1:1000
Compuesto 3	Indoxacarb	Moduladores del canal de sodio	200:1 a 1:50
Compuesto 3	Lambda cialotrina	Moduladores del canal de sodio	50:1 a 1:250
Compuesto 3	Lufenurona	Inhibidores de la síntesis de la quitina	500:1 a 1:250
Compuesto 3	Meperflutrina	Moduladores del canal de sodio	100:1 a 1:400
Compuesto 3	Metaflumizona		200:1 a 1:200
Compuesto 3	Metomilo	Inhibidores de la colinesterasa	500:1 a 1:100
Compuesto 3	Metopreno	Imitadores de la hormona juvenil	500:1 a 1:100

Compuesto 3	Metoxifenozida	Agonistas de la ecdisona	50:1 a 1:50
Compuesto 3	Nitenpiram	Neonicotinoides	150:1 a 1:200
Compuesto 3	Nitiazina	Neonicotinoides	150:1 a 1:200
Compuesto 3	Novaluron	Inhibidores de la síntesis de la quitina	500:1 a 1:150
Compuesto 3	Oxamilo	Inhibidores de la colinesterasa	200:1 a 1:200
Compuesto 3	Pimetrozina		200:1 a 1:100
Compuesto 3	Piretrina	Moduladores del canal de sodio	100:1 a 1:10
Compuesto 3	Piridaben	Inhibidores del transporte electrónico mitocondrial	200:1 a 1:100
Compuesto 3	Piridalilo		200:1 a 1:100

Compuesto 3	Piriproxifeno	Imitadores de la hormona juvenil	500:1 a 1:100
Compuesto 3	Rianodina	Ligandos del receptor de rianodina	100:1 a 1:120
Compuesto 3	Espinetoram	Lactonas macrocíclicas	150:1 a 1:100
Compuesto 3	Espinosad	Lactonas macrocíclicas	500:1 a 1:10
Compuesto 3	Espirodiclofeno	Inhibidores de la biosíntesis de lípidos	200:1 a 1:200
Compuesto 3	Espiromesifeno	Inhibidores de la biosíntesis de lípidos	200:1 a 1:200
Compuesto 3	Sulfoxaflor		200:1 a 1:200
Compuesto 3	Tebufenozida	Agonistas de la ecdisona	500:1 a 1:250
Compuesto 3	Tetrametilflutrina	Moduladores del canal de sodio	100:1 a 1:40
Compuesto 3	Tiacloprida	Neonicotinoides	100:1 a 1:200

Compuesto 3	Tiametoxam	Neonicotinoides	1250:1 a 1:1000
Compuesto 3	Tiodicarb	Inhibidores de la colinesterasa	500:1 a 1:400
Compuesto 3	Tiosultap-sodio		150:1 a 1:100
Compuesto 3	Tralometrina	Moduladores del canal de sodio	150:1 a 1:200
Compuesto 3	Triazamato	Inhibidores de la colinesterasa	250:1 a 1:100
Compuesto 3	Triflumurón	Inhibidores de la síntesis de la quitina	200:1 a 1:100
Compuesto 3	*Bacillus thuringiensis*	Agentes biológicos	50:1 a 1:10
Compuesto 3	Delta endotoxinas de *Bacillus thuringiensis*	Agentes biológicos	50:1 a 1:10
Compuesto 3	NPV (por ejemplo, Gemstar)	Agentes biológicos	50:1 a 1:10

Cada una de las Tablas D2 a D43 se estructuró de la misma manera que la Tabla D1 anterior, excepto que las

entradas debajo del encabezamiento de la columna “Componente (a)” se reemplazan por la entrada de la columna del Componente (a) respectiva que se muestra más abajo. Así, por ejemplo, en la Tabla D2 las entradas debajo del encabezamiento de la columna “Componente (a)” indican “Compuesto 7”, y la primera línea debajo de los encabezamientos de las columnas en la Tabla D2 describe específicamente una mezcla del Compuesto 7 con abamectina. Las Tablas D3 a D43 se estructuran de manera similar.

Número de tabla	Entradas de la columna Componente (a)	Número de tabla	Entradas de la columna Componente (a)
D2	Compuesto 7	D23	Compuesto 252
D3	Compuesto 8	D24	Compuesto 253
D4	Compuesto 13	D25	Compuesto 254
D5	Compuesto 17	D26	Compuesto 257
D6	Compuesto 40	D27	Compuesto 258
D7	Compuesto 47	D28	Compuesto 259
D8	Compuesto 81	D29	Compuesto 260
D9	Compuesto 82	D30	Compuesto 261
D10	Compuesto 122	D31	Compuesto 262
D11	Compuesto 136	D32	Compuesto 263
D12	Compuesto 143	D33	Compuesto 264
D13	Compuesto 144	D34	Compuesto 265

D14	Compuesto 161	D35	Compuesto 266
D15	Compuesto 195	D36	Compuesto 267
D16	Compuesto 238	D37	Compuesto 268
D17	Compuesto 239	D38	Compuesto 269
D18	Compuesto 240	D39	Compuesto 270
D19	Compuesto 241	D40	Compuesto 271
D20	Compuesto 244	D41	Compuesto 273
D21	Compuesto 245	D42	Compuesto 275
D22	Compuesto 247	D43	Compuesto 276

Una modalidad de agentes para controlar la plaga de invertebrados (por ejemplo, insecticidas y acaricidas) para mezclar con los compuestos del componente (a) incluyen moduladores del canal de sodio, tales como bifentrina, cipermetrina, cihalotrina, lambda-cihalotrina, ciflutrina, beta-ciflutrina, deltametrina, dimeflutrina, esfenvalerato, fenvaleriato, indoxacarb, meperflutrina, metoflutrina, proflutrina, piretrina, tetrametilflutrina y tralometrina; inhibidores de colinesterasa, tales como clorpirifos, metomil, oxamil, tiodicarb y triazamato; neonicotinoides, tales como acetamiprida, clotianidina, dinotefurano, imidacloprida, nitenpiram, nitiacina, tiacloprid y tiametoxam; lactonas macrocíclicas insecticidas, tales como espinetoram, espinosad, abamectina, avermectina y emamectina; bloqueadores del canal de cloruro regulado por GABA (ácido γ-

aminobutírico), tales como ensodulfán, etiprol y fipronil; inhibidores de la síntesis de quitina, tales como buprofezina, ciromacina, flufenoxurona, hexaflumurona, lufenurona, novalurona, noviflumurona y triflumurona; imitadores de la hormona juvenil, tales como diofenolano, fenoxicarb, metopreno y piriproxifeno; ligandos de los receptores de octopamina, tales como amitraz; agonista de ecdisona, tales como azadiractina, metoxifenozida y tebufenozida; ligandos de los receptores de rianodina, tales como rianodina, diamidas antranílicas, tales como clorantraniliprol, ciantraniliprol y flubendiamida; análogos de nereistoxina, tales como cartap; inhibidores del transporte de electrones en la mitocondria, tales como clorfenapir, hidrametilnona y piridabeno; inhibidores de la síntesis de lípidos, tales como espirodiclofeno y espiromesifeno; insecticidas de ciclodieno, tal como dieldrina; ciflumetofeno; fenotiocarb; flonicamid; metaflumizona; pirafluprol; piridalilo; piriprol; pimetrozina; espirotetramat; y tiosultap-sodio. Una modalidad de agentes biológicos para mezclar con compuestos del componente (a) incluye nucleopoliedrovirus, tales como HzNPV y AfNPV; *Bacillus thuringiensis* y delta endotoxinas encapsuladas de *Bacillus thuringiensis*, tales como Cellcap, MPV y MPVII; además de los insecticidas virales naturales y modificados genéticamente que incluyen miembros de la familia

Baculoviridae además de hongos entomófagos. Destaca una composición que comprende el componente (a) y al menos un compuesto o agente biológicamente activo adicional seleccionado de los agentes para controlar la plaga de invertebrados enumerados en la Tabla D1 anterior.

Las composiciones de esta invención son útiles como agentes de control de enfermedades de las plantas. Por lo tanto, la presente invención comprende, además, un método para controlar las enfermedades de las plantas causadas por patógenos fúngicos de las plantas; el método comprende aplicar a la planta o a una porción de esta a proteger, o a la semilla de la planta o la unidad de propagación vegetativa a proteger, una cantidad eficaz como fungicida de una composición de la invención (por ejemplo, una composición que comprende el componente (a), o los componentes (a) y (b)). Este aspecto de la presente invención puede describirse, además, como un método para proteger una planta o la semilla de una planta contra enfermedades causadas por patógenos fúngicos; el método comprende aplicar una cantidad eficaz como fungicida de una composición de la invención a la planta (o porción de esta) o semilla de la planta (directamente o a través del ambiente (por ejemplo, el medio de crecimiento) de la planta o semilla de la planta).

El control de enfermedades de las plantas, comúnmente, se logra mediante la aplicación de una cantidad eficaz de una

composición de la invención (por ejemplo, que comprende el componente (a), o una mezcla de los componentes (a) y (b)), típicamente, como una composición formulada, antes o después de la infección, a la porción de la planta a proteger, tal como raíces, tallos, follaje, fruto, semillas, tubérculos o bulbos, o a los medios (suelo o arena) en donde las plantas a proteger crecen. El componente (a) o las mezclas de este pueden, además, aplicarse a las semillas, para proteger las semillas y las plántulas que se están desarrollando a partir las semillas. Las mezclas también pueden aplicarse mediante agua de irrigación para tratar las plantas.

Las dosis de aplicación adecuadas (por ejemplo, cantidades eficaces como fungicida) del componente (a) (es decir, al menos un compuesto que se selecciona de los compuestos de la Fórmula **1**, *N*-óxidos y sales de estos), así como las dosis de aplicación adecuadas (por ejemplo, cantidades biológicamente eficaces, cantidades eficaces como fungicida o cantidades eficaces como insecticida) de las mezclas y composiciones que comprenden el componente (a) de conformidad con esta invención, pueden estar influenciada por muchos factores del ambiente y deberán determinarse en condiciones de uso particulares. Normalmente, el follaje puede protegerse cuando se trata con una concentración de menos de aproximadamente 1 g/ha a aproximadamente 5,000 g/ha de ingrediente activo. La semilla y las plántulas pueden

protegerse, normalmente, cuando la semilla se trata con una concentración de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 g por kilogramo de semilla; y las unidades de propagación vegetativa (por ejemplo, esquejes y tubérculos) pueden protegerse, normalmente, cuando la unidad de propagación vegetativa se trata a una relación de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 g por kilogramo de unidad de propagación. Una persona con experiencia en la técnica podrá determinar fácilmente mediante experimentación simple las concentraciones de aplicación del componente (a), y mezclas y composiciones de este, que contienen combinaciones particulares de ingredientes activos de conformidad con esta invención, necesarias para proporcionar el espectro deseado de protección de la planta y control de las enfermedades de las plantas y, opcionalmente, otras plagas de las plantas.

Los compuestos de la Fórmula **1**, *N*-óxidos, y sales de estos, son particularmente efectivos para controlar enfermedades de las plantas causadas por patógenos fúngicos, particularmente en las clases Basidiomycete y Ascomycete. La combinación de estos compuestos con otros compuestos fungicidas puede proporcionar control de enfermedades causadas por un amplio espectro de patógenos fúngicos de las plantas de las clases Basidiomycete, Ascomycete, Oomycete y Deuteromycete. Por consiguiente, las mezclas y composiciones descritas en la presente descripción pueden controlar un

amplio espectro de enfermedades de plantas, patógenos foliares de cultivos que incluyen: cultivos de granos de cereales, tales como trigo, cebada, avena, centeno, tricale, arroz, maíz, sorgo y mijo; cultivos de vid, tales como uvas de mesa y de vino; cultivos de campo, tales como colza olaginosa (canola), girasol; remolacha azucarera, caña de azúcar, poroto de soja, cacahuate (cacahuete), tabaco, alfafa, trébol, lespedeza, trefolio y algarroba; frutas de pepita, tales como manzana, pera, manzana verde, níspero, mayhaw y membrillo; frutas de carozo, tales como duraznos, cerezas, ciruelas, damascos, nectarinas y almendras; cítricos, tales como limones, limas, naranjas, toronjas, mandarinas (tangerinas) y quinotos; raíces y tubérculos y cultivos de campo (y su follaje), tales como alcachofa, remolacha y remolacha azucarera, zanahoria, yuca, jengibre, ginseng, rábano picante, chirivía, patata, rábano, colinabo, batata, nabo y boniato; hortalizas de bulbo, tales como ajo, puerro, cebolla y chalote; hortalizas de hojas verdes, tales como arúgula (rúcula), apio, berro, endivia (escarola), hinojo, lechuga arrepollada y de hoja grande, perejil, achicoria italiana (achicoria roja), ruibarbo, espinaca y acelga; vegetales de hoja crucífera (coles), tales como brócoli, brócoli raab (rapini), repollitos de Bruselas, repollo, col china, coliflor, berza, col rizada, colirrábano, mostaza y verduras de hoja verde; legumbres (jugosas o secas), tales como lupino,

frijol (esp. *Phaseolus*) (que incluye haba, poroto, frijol de lima, judía blanca, frijol pinto, judía pinta, chaucha, frijol tepari y frijol rojo), frijol (esp. *Vigna*) (que incluyen judía adzuki, frijol espárrago, frijol de carete, ejote blanco, ejote largo chino, caupí, frijol castilla, frijol polilla, frijol mungo, frijol de arroz, guisante sureño, frijol negro y frijol de cuerda), haba (habichuela), chícharo (garbanzo), guar, poroto gigante, frijol lablab, lenteja y guisante (esp. *Pisum*) (que incluye guisante enano, guisante de vaina comestible, arveja inglesa, guisante forrajero, guisante de la huerta, judía verde, guisante mollar, guisante dulce, gandul y poroto de soja); hortalizas de fruto, tales como berenjena, alquequenje (esp. *Physalis*), pepino y pimiento (que incluye pimentón, ají, pimiento para asar, morrón, pimiento dulce; tomatillo y tomate); curcubitáceas, tales como chayote (fruta), calabaza cerosa (melón de invierno chino), sandía salvaje, pepino, pepinillo, guaje comestible (que incluye calabaza japonesa, calabacín, calabaza de esponja, y guingombo chino), esp. *Momordica* (que incluye manzana balsámica, pera balsámica, melón amargo y pepino chino), melón almizcleno (que incluye cantalupo y tayote), calabaza de verano y de invierno (que incluye zapallo anco, calabaza, calabaza tipo hubbard, calabaza bellota, calabaza cabello de ángel) y sandía; bayas, tales como mora (que incluye la variedad bingleberry, baya de Bosyen, zarzamora, baya lowberry, baya marionberry, zarza de

olallie y zarza de Young), arándano, arándano agrio, grosella, baya de saúco, grosella silvestre, arándano huckleberry, zarza de Logan, frambuesa y fresa; frutos secos, tales como almendra, haya, nuez de Brasil, nuez blanca, castaña de cajú, castaña, nuez de chinquapin, avellana filbert (avellana), nuez dura, nuez de macadamia, nuez pacana y nuez; frutos tropicales y otros cultivos, tales como bananas, plátanos, mangos, cocos, papaya, guayaba, aguacate, litchi, maguey, café, cacao, caña de azúcar, aceite de palma, sésamo, caucho y especias; cultivos de fibras, tales como algodón, lino y cáñamo; céspedes (que incluyen céspedes de estación cálida y de estación fría), tales como agrostis, pasto azul de Kentucky, césped San Agustín, festuca alta y césped Bermuda.

Los patógenos incluyen: Oomicetes, que incluyen patógenos *Phytophthora* tales como *Phytophthora infestans*, *Phytophthora megasperma*, *Phytophthora parasitica*, *Phytophthora cinnamomi* y *Phytophthora capsici*, patógenos *Pythium*, tales como *Pythium aphanidermatum*, y patógenos de la familia Peronosporaceae, tales como esp. *Plasmopara viticola*, *Peronospora*. (que incluyen *Peronospora tabacina* y *Peronospora parasitica*), *Pseudoperonospora* spp. (que incluyen *Pseudoperonospora cubensis*) y *Bremia lactucae*; Ascomicetos, que incluyen patógenos *Alternaria*, tales como *Alternaria solani* y *Alternaria brassicae*, patógenos *Guignardia*, tales como *Guignardia bidwelli*, patógenos

Venturia, tales como *Venturia inaequalis*, patógenos *Septoria*, tales como *Septoria nodorum* y *Septoria tritici*, patógenos de la enfermedad del oídio, tales como esp. *Blumeria* (que incluyen esp. *Blumeria graminis*) y *Erysiphe* (que incluyen *Erysiphe polygoni*), *Uncinula necatur*, *Sphaerotheca fuligena* y *Podosphaera leucotricha*, *Pseudocercosporella herpotrichoides*, patógenos *Botrytis*, tales como *Botrytis cinerea*, *Monilinia fructicola*, patógenos *Sclerotinia*, tales como *Sclerotinia sclerotiorum*, *Magnaporthe grisea*, *Phomopsis viticola*, patógenos *Helminthosporium*, tales como *Helminthosporium tritici repentis*, *Pyrenophora teres*, patógenos de la enfermedad de *antracnosa*, tales como esp. *Glomerella* o *Colletotrichum* (tales como *Colletotrichum graminicola* y *Colletotrichum orbiculare*), y *Gaeumannomyces graminis*; *Basidiomycetes*, que incluyen enfermedades de la roya causadas por *Puccinia* spp. (tales como *Puccinia recondita*, *Puccinia striiformis*, *Puccinia hordei*, *Puccinia graminis* y *Puccinia arachidis*), *Hemileia vastatrix* y *Phakopsora pachyrhizi*; otros patógenos que incluyen esp. *Rhizoctonia* (tales como *Rhizoctonia solani* y *Rhizoctonia oryzae*); patógenos *Fusarium*, tales como *Fusarium roseum*, *Fusarium graminearum* y *Fusarium oxysporum*; *Verticillium dahliae*; *Sclerotium rolfsii*; *Rynchosporium secalis*; *Cercosporidium personatum*, *Cercospora arachidicola* y *Cercospora beticola*; *Rutstroemia floccosum* (también

conocida como *Sclerontina homoeocarpa*); y otros géneros y especies muy relacionados con estos patógenos. Comúnmente, se refiere a los patógenos como enfermedades, por lo tanto, en la oración precedente la palabra "patógeno" se refiere, además, a la enfermedad de la planta causada por el patógeno. Más precisamente, las enfermedades de las plantas las causan los patógenos. Por consiguiente, las enfermedades del oídio, por ejemplo, son enfermedades de las plantas causadas por los patógenos del oídio, las enfermedades de *Septoria* son enfermedades de las plantas causadas por los patógenos de *Septoria*, y las enfermedades de la roya son enfermedades de las plantas causadas por los patógenos de la enfermedad de la roya. Algunos compuestos fungicidas son también bactericidas y, por consiguiente, además de su actividad fungicida, las composiciones o combinaciones pueden, además, tener actividad contra bacterias, tales como *Erwinia amylovora*, *Xanthomonas campestris*, *Pseudomonas syringae*, y otras especies relacionadas.

Notablemente, ahora se ha descubierto que los compuestos anilina-pirazol 2,6-sustituidos de la Fórmula **1** (es decir la Fórmula **1**, en donde X es NH, y R^1 y R^3 son distintos a H) en donde R^2 es H, tienen propiedades farmacocinéticas significativamente mejoradas en comparación con los compuestos correspondientes, en donde R^2 es distinto a H. Se ha encontrado que en animales vertebrados, particularmente, los compuestos en

donde R^2 es H en vez de distinto a H, tienen una distribución significativamente reducida en grasa, reduciendo de esta manera la posibilidad de bioacumulación. Los compuestos representativos de anilina-pirazol 2,6-sustituidos de la Fórmula **1**, en donde R^2 es H, son los Compuestos 239, 240, 241, 244, 245, 247, 252, 253, 254, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 273, 275 y 276 identificados en la Tabla índice A. Además, adicionalmente a tener propiedades farmacocinéticas más favorables en animales vertebrados, se ha descubierto que los compuestos anilina-pirazol 2,6-sustituidos de la Fórmula **1**, en donde R^1 es halógeno o, más particularmente, Cl o Br, y R^3 es F o Cl o, más particularmente, F, retienen una actividad notablemente alta cuando R^2 es H, contra las enfermedades fúngicas de las plantas, tales como la causada por *Septoria tritici*.

Las propiedades farmacocinéticas de los compuestos de la Fórmula **1** pueden medirse mediante el uso de una variedad de protocolos de ensayo conocidos en la ciencia de la farmacología. En un método representativo con una sola dosis oral, tres ratas macho y tres ratas hembra reciben una dosis sencilla de una sustancia de prueba vía alimentación por sonda. Se extrae aproximadamente 0,25 ml de sangre a través de la vena de la cola inmediatamente antes de la dosificación, y luego a las 0,25, 0,5, 1, 2, 4, 8, 12, 24 horas, y finalmente cada 24 hasta el sacrificio. En el

sacrificio, además, se extrae la grasa para determinar la relación grasa:plasma en el sacrificio. La sangre se extrae en tubos que contienen ácido etilendiaminatetracético (EDTA), y se centrifuga a 2500 x g para separar el plasma de las células sanguíneas. El plasma, entonces, se extrae mediante precipitación de proteínas con, por ejemplo, acetonitrilo y una placa de precipitación de proteínas (por ejemplo, una placa de precipitación de proteínas Strata Impact, número de pieza CEO-7565 de Phenomenex, Torrance, CA, Estados Unidos), al seguir las instrucciones que figuran en la placa. Alternativamente, el plasma se extrae solo con acetonitrilo, se agita vorticialmente (es decir, se mezcla mediante un mezclador de vórtice), y se centrifuga para sedimentar las proteínas. Después de retirar las proteínas, el plasma se analiza para determinar el compuesto original y/o los metabolitos, mediante cromatografía de líquidos-espectrometría de masas (LC/MS). La grasa se homogeneiza y extrae mediante un solvente orgánico, tal como acetonitrilo. El extracto se analiza, después, para determinar el compuesto original y/o metabolitos mediante LC/MS. Los datos farmacocinéticos del plasma se analizan, después, con un software de modelado no lineal (por ejemplo, WinNonlin™ de Pharsight, Cary, NC, Estados Unidos, para determinar la vida media del compuesto administrado en el plasma, el tiempo después de la administración cuando se logra la concentración

de plasma máxima (T_{max}), la concentración de plasma máxima (C_{max}) y el área bajo la curva de concentración de plasma (AUC, por sus siglas en inglés). Como el análisis de la grasa requiere el sacrificio de la rata, los datos de la grasa se obtienen en puntos temporales únicos (es decir, el momento del sacrificio de la rata). Sin embargo, mediante el uso de ratas múltiples sacrificadas en intervalos diferentes del tiempo de dosificación, se determinan los parámetros como C_{max} para grasa. Mediante el uso del método descrito anteriormente, se encontró que los Compuestos 239, 240 y 241 identificados en la Tabla índice A, tienen una distribución significativamente reducida en grasa en comparación con los compuestos correspondientes, en donde R^2 es distinto a H.

En las composiciones fungicidas presentes, los compuestos de la Fórmula **1** del componente (a) pueden funcionar sinérgicamente con los compuestos fungicidas adicionales del componente (b), para proporcionar resultados beneficiosos, tales como ampliar el espectro de enfermedades de plantas controladas, extender la duración de protección curativa y preventiva, y reprimir la proliferación de patógenos fúngicos resistentes. En modalidades particulares, las composiciones se proporcionan de conformidad con esta invención, que comprenden proporciones de componente (a) y componente (b) que son útiles, especialmente, para controlar enfermedades fúngicas particulares (tales como *Alternaria*

solani, *Blumeria graminis* f. sp. *tritici*, *Botrytis cinerea*, *Puccinia recondita* f. sp. *tritici*, *Rhizoctonia solani*, *Septoria nodorum*, *Septoria tritici*).

Las mezclas de fungicidas pueden proporcionar, además, un control de la enfermedad significativamente mejor que el que se podía predecir basado en la actividad de los componentes individuales. Esta sinergia se ha descrito como "la acción cooperativa de dos componentes de una mezcla, de manera que el efecto total es mayor o más prolongado que la suma de los efectos de los dos (o más) tomados independientemente" (ver P. M. L. Tames, *Neth. J. Plant Pathology* **1964**, *70*, 73-80). En los métodos que proporcionan control de enfermedades de las plantas en los cuales la sinergia se exhibe a partir de una combinación de ingredientes activos (por ejemplo, compuestos fungicidas) aplicados a la planta o la semilla, los ingredientes activos se aplican en una relación en peso sinérgica y cantidades sinérgicas (es decir, efectivas sinérgicamente). Las medidas de control, inhibición y prevención de la enfermedad no pueden exceder el 100 %. Por consiguiente, la expresión de una sinergia sustancial requiere, típicamente, el uso de concentraciones de aplicación de ingredientes activos en donde los ingredientes activos proporcionan en forma separada un efecto mucho menor que 100 %, de modo que su efecto aditivo es sustancialmente menor

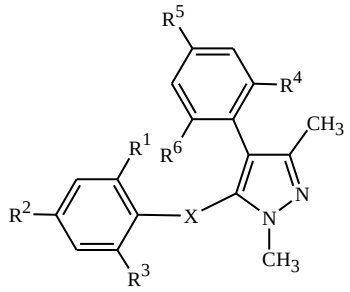
que 100 %, para permitir la posibilidad de aumentar en efecto como resultado de la sinergia. Por otro lado, las concentraciones de aplicación de los ingredientes activos que son muy bajas, pueden no mostrar mucha actividad en las mezclas aún con el beneficio de la sinergia. Una persona con experiencia en la técnica podrá identificar y optimizar fácilmente mediante experimentación simple, las relaciones en peso y las concentraciones de aplicación (es decir, cantidades) de compuesto fungicidas que proporcionan sinergia.

Las pruebas siguientes incluyen pruebas que demuestran la efectividad de los presentes compuestos para controlar patógenos específicos; esta efectividad se proporciona, por lo tanto, a mezclas fungicidas que comprenden los presentes compuestos. Las pruebas siguientes incluyen, además, pruebas que demuestran la efectividad del control de las mezclas de esta invención en patógenos específicos. El control de la enfermedad que proporcionan los presentes compuestos solos o en mezclas no se limita, sin embargo, a la especie fúngica patogénica ejemplificada.

Véase la Tabla índice A para las descripciones de los compuestos. Véase la Tabla índice B para los datos de la temperatura de fusión. Véase la Tabla índice C para los datos ^{1}H NMR. Las siguientes abreviaciones se usan en las en las Tablas índice a continuación: Me es metilo, MeO es metoxi, EtO es etoxi, y -CN es ciano. Por la simetría, R^{1} puede

intercambiarse con R^3, y R^4 puede intercambiarse con R^6, si las definiciones de R^1, R^3, R^4 y R^6 lo permiten. La abreviación “Comp.” significa “Compuesto”, y la abreviación “Ej.” significa “Ejemplo”, y la sigue un número que indica en cual ejemplo de síntesis del compuesto se prepara. Los espectros de masa (M.S.) se reportan como el peso molecular del ion precursor de mayor abundancia isotópica (M+1) formado por la adición de H^+ (peso molecular de 1) en la molécula, observada por espectrometría de masa con ionización química a presión atmosférica (AP^+). La presencia de iones moleculares que contienen uno o más isótopos de peso atómico más alto de menor abundancia (por ejemplo, $^{37}C1$, ^{81}Br) no se reporta.

Tabla índice A



Comp. núm.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	X	M.S.
1	F	H	H	Cl	F	H	NH	334
2	F	F	H	Cl	F	H	NH	352

3 (Ej. 1)	F	MeO	F	Cl	F	H	NH	**
4	F	F	F	Cl	F	H	NH	370
5	F	MeO	H	Cl	F	H	O	365
6	F	F	H	F	MeO	F	NH	366
7 (Ej. 2)	F	F	F	F	MeO	F	NH	**
8 (Ej. 6)	F	-CN	F	F	F	F	O	**
9	Cl	Cl	H	F	F	F	O	387
10	Cl	Cl	H	F	MeO	F	O	399
11	F	F	F	F	F	H	NH	354
12	F	MeO	F	F	F	H	NH	366
13 (Ej. 3)	F	-CN	F	Cl	F	H	O	**
14	F	-CN	F	F	MeO	H	O	374
15	F	Cl	F	F	MeO	F	O	***
16	F	MeO	F	Cl	Cl	H	NH	398
17 (Ej. 4)	F	F	H	Cl	Cl	H	NH	**
18	F	F	F	Cl	Cl	H	NH	386
19	F	MeO	F	F	F	F	NH	384
20	F	-CN	F	F	MeO	F	NH	391
21	F	MeO	F	F	MeO	F	NH	396
22	F	H	F	F	MeO	F	O	367
23	Cl	F	H	F	MeO	F	NH	382
24	F	Br	F	F	MeO	F	O	447
25	F	-CN	F	Cl	F	H	NH	377
26	F	-CN	F	F	F	F	NH	379

27	F	-CN	H	F	F	F	O	362
28	Cl	-CN	H	F	F	F	O	378
29	F	F	F	Cl	MeO	H	NH	382
30	F	F	H	F	-CN	F	NH	361
31	Cl	F	H	F	-CN	F	NH	*
32	Cl	-CN	H	F	MeO	F	NH	389
33	F	-CN	H	Cl	F	H	O	360
34	F	-CN	H	F	F	F	NH	361
35	F	F	F	F	-CN	F	NH	*
36	F	MeO	F	F	-CN	F	NH	*
37	Cl	-CN	H	Cl	F	H	O	376
38	F	-CN	F	F	MeO	F	O	392
39	F	F	H	F	EtO	F	NH	380
40	F	Cl	H	F	-CN	F	NH	*
41	F	-CN	F	Cl	MeO	H	O	390
42	F	F	H	Cl	MeO	H	NH	364
43	F	H	F	Cl	MeO	H	NH	364
44	Cl	-CN	H	Cl	F	H	NH	375
45	F	-CN	F	F	F	H	O	362
46	F	H	F	Cl	F	H	NH	352
47	Cl	F	H	Cl	F	H	NH	368
48	F	F	H	Cl	H	F	NH	352
49	F	F	H	F	H	F	NH	*
50	Cl	Cl	H	F	H	F	NH	*

51	F	MeO	H	F	H	F	NH	*
52	F	F	H	F	H	H	NH	318
53	F	F	F	F	H	H	NH	336
54	F	MeO	F	F	H	H	NH	348
55	F	MeO	F	Cl	H	F	NH	382
56	F	F	F	Cl	H	F	NH	369
57	F	-CN	F	Cl	H	F	NH	377
58	Cl	F	H	Cl	H	F	NH	368
59	F	-CN	H	F	H	F	NH	343
60	Cl	MeO	H	F	H	F	NH	*
61	Cl	F	H	F	F	H	NH	*
62	F	F	H	F	MeO	F	CHOH	381
63	F	MeO	H	F	F	H	NH	*
64	F	F	H	F	F	H	NH	336
65	F	-CN	F	Br	F	H	O	423
66	Cl	MeO	H	F	F	H	NH	*
67	Cl	Cl	H	F	F	H	NH	*
68	F	-CN	H	F	F	H	NH	*
69	F	H	F	F	H	F	NH	*
70	F	F	F	Br	H	H	NH	398
71	F	H	F	F	F	H	NH	*
72	F	MeO	F	F	H	F	NH	*
73	Br	F	H	Cl	F	H	NH	413
74	F	F	F	Br	F	H	NH	415

75	F	-CN	F	Cl	H	H	O	*
76	F	-CN	F	Br	H	H	O	*
77	Cl	Cl	H	Cl	MeO	H	NH	397
78	Cl	Cl	H	Cl	H	F	NH	386
79	F	-CN	H	Br	F	H	O	406
80	Cl	-CN	H	Br	F	H	O	422
81	F	Cl	F	Cl	F	H	NH	386
82	Cl	F	F	Cl	F	H	NH	386
83	F	-CN	F	F	F	H	NH	*
84	Cl	F	F	Br	F	H	NH	431
85	Cl	MeO	Cl	Cl	F	H	NH	413
86	Cl	F	F	F	H	F	NH	370
87	Cl	F	F	Cl	H	F	NH	386
88	Cl	Cl	H	Cl	F	H	NH	383
89	F	F	F	F	H	F	NH	*
90	F	-CN	F	F	H	F	NH	*
91	F	-CN	F	F	H	H	O	*
92	F	-CN	H	Cl	MeO	H	O	372
93	Cl	-CN	H	Cl	MeO	H	O	388
94	F	F	H	Br	F	H	NH	398
95	Br	F	H	Br	F	H	NH	458
96	Cl	F	H	Br	F	H	NH	414
97	F	F	H	Cl	H	H	NH	334
98	Cl	F	Cl	Br	F	H	NH	448

99	Cl	-CN	H	Br	MeO	H	O	433
100	F	-CN	H	Br	MeO	H	O	418
101	Cl	MeO	H	Cl	F	H	NH	380
102	Cl	MeO	Cl	Br	F	H	NH	459
103	Cl	MeO	H	Br	F	H	NH	425
104	Cl	EtO	H	Cl	F	H	NH	394
105	Cl	Cl	H	Cl	H	Cl	NH	*
106	F	-CN	F	Cl	F	F	NH	395
107	F	F	H	Cl	-CN	H	NH	359
108	Cl	F	F	Cl	-CN	H	NH	393
109	Cl	F	H	Cl	H	Cl	NH	*
110	F	H	F	Cl	-CN	H	NH	359
111	F	Cl	F	Cl	-CN	H	NH	393
112	Cl	F	H	Cl	-CN	H	NH	375
113	F	F	H	Cl	H	Cl	NH	*
114	Br	F	H	Cl	H	Cl	NH	*
115	Cl	F	Cl	Cl	H	Cl	NH	*
116	F	-CN	H	Cl	H	F	O	360
117	Cl	F	F	F	F	H	NH	369
118	Br	F	H	F	F	H	NH	398
119	F	-CN	H	F	Cl	H	O	360
120	Br	F	Cl	F	F	H	NH	432
121	F	Cl	F	F	H	F	NH	370
122 (Ej. 5)	F	F	H	Cl	F	H	CHOH	**

123	Cl	F	H	Cl	F	H	CHOH	383
124	F	H	F	Cl	Cl	H	NH	*
125	Cl	F	H	Cl	Cl	H	NH	*
126	F	Cl	F	F	F	H	NH	370
127	Cl	-CN	H	F	H	F	O	360
128	F	-CN	H	F	F	H	O	376
129	F	Cl	F	Br	F	H	NH	432
130	F	-CN	H	F	H	F	O	344
131	Cl	-CN	H	Cl	Cl	H	O	394
132	Cl	F	Cl	Cl	Cl	H	NH	*
133	F	Br	F	F	F	H	NH	416
134	F	Br	F	Cl	F	H	NH	432
135	F	Br	H	Cl	F	H	NH	414
136	Cl	Cl	F	Cl	F	H	NH	402
137	Cl	F	Cl	F	F	H	NH	386
138	Cl	F	Cl	Cl	F	H	NH	404
139	Br	-CN	H	F	F	H	O	406
140	Cl	-CN	H	F	F	H	O	360
141	Cl	Cl	F	F	F	H	NH	386
142	Cl	F	Cl	F	H	F	NH	386
143	Br	F	F	F	F	H	NH	416
144	Br	F	F	Cl	F	H	NH	432
145	F	Br	F	F	H	F	NH	416
146	Br	F	F	F	H	F	NH	416

147	Br	F	F	Cl	H	F	NH	
148	F	Cl	F	Cl	F	H	CHOH	401 ‡
150	F	Cl	F	F	-CN	H	NH	377
151	Cl	F	F	Cl	F	H	CHOH	
152	Br	F	H	F	F	H	CHOH	
153	Br	F	H	Cl	F	H	CHOH	427 †
154	F	Br	H	F	F	H	NH	396
155	Cl	Br	Cl	F	F	H	NH	448
156	Cl	F	F	Cl	Cl	H	NH	*
157	F	Cl	F	Cl	Cl	H	NH	*
158	F	Cl	H	Cl	F	H	O	369
159	F	-CN	H	F	F	H	O	344
160	F	Cl	H	F	F	H	NH	352
161	Cl	Cl	F	F	F	H	NH	386
162	F	Cl	H	F	H	F	NH	352
163	F	Br	F	Br	F	H	NH	474
164	Cl	Br	Cl	Cl	F	H	NH	464
165	Cl	Cl	Cl	F	F	H	NH	404
167	Cl	Br	H	F	F	H	NH	414
168	Cl	Br	Cl	Br	F	H	NH	508
169	F	Br	H	Br	F	H	NH	458
170	Cl	Cl	Cl	Cl	F	H	NH	420
172	Cl	Br	H	Cl	F	H	NH	430
173	Cl	Br	H	Br	F	H	NH	474

174	Cl	Cl	Cl	Br	F	H	NH	464
175	I	F	H	F	F	H	NH	444
177	F	Cl	H	Cl	F	H	CHOH	384
178	F	F	F	Cl	F	H	CHOH	385
179	F	-CN	H	Cl	F	H	CHOH	374
180	F	Cl	I	F	F	H	NH	478
181	I	F	H	Cl	F	H	NH	460
182	F	Cl	I	Cl	F	H	NH	494
183	Br	Br	H	Cl	F	H	NH	474
184	Br	Br	H	F	F	H	NH	458
185	F	Cl	F	F	MeO	H	NH	382
186	F	Cl	Br	Cl	F	H	NH	448
187	F	F	Cl	F	MeO	H	NH	396
188	F	F	Cl	F	EtO	H	NH	396
189	F	Cl	F	F	EtO	H	NH	396
190	F	Cl	Cl	F	EtO	H	NH	412
191	F	Cl	Cl	F	MeO	H	NH	398
192	Cl	F	Cl	F	EtO	H	NH	412
193	F	F	H	F	EtO	H	NH	***
194	Cl	F	Cl	F	MeO	H	NH	398
195	Br	F	F	Br	F	H	NH	476
196	F	F	Cl	F	EtO	F	NH	414
197	Cl	Cl	I	Cl	F	H	NH	512
198	Cl	Cl	F	F	EtO	F	NH	430

199	F	Cl	F	F	EtO	F	NH	414
200	Cl	F	Cl	F	EtO	F	NH	430
201	F	Cl	Cl	Cl	MeO	H	NH	416
202	F	Cl	Cl	Cl	EtO	H	NH	430
203	F	F	Cl	Cl	MeO	H	NH	398
204	F	Cl	F	Cl	MeO	H	NH	398
205	Cl	F	Cl	Cl	MeO	H	NH	416
206	F	F	Cl	Cl	EtO	H	NH	412
207	F	Cl	F	Cl	EtO	H	NH	412
208	Cl	F	Cl	Cl	EtO	H	NH	430
209	F	F	H	Cl	EtO	H	NH	378
210	Cl	Cl	I	F	F	H	NH	494
211	Br	Br	F	F	F	H	NH	476
212	Br	Br	F	Cl	F	H	NH	492
213	F	F	I	Cl	F	H	NH	478
214	F	F	I	F	F	H	NH	462
215	F	F	I	Br	F	H	NH	524
216	F	I	F	F	F	H	NH	462
217	F	I	F	Cl	F	H	NH	478
218	F	I	F	Br	F	H	NH	524
219	I	F	F	Cl	MeO	H	NH	490
220	F	I	F	Cl	MeO	H	NH	490
221	F	F	Br	Cl	MeO	H	NH	444
222	Cl	Cl	F	I	F	H	NH	494

223	Br	Br	F	I	F	H	NH	584
224	F	Cl	F	Cl	MeO	H	CHOH	413
225	F	Cl	F	I	F	H	NH	478
226	Br	F	F	I	F	H	NH	524
227	Cl	F	Cl	F	Cl	H	NH	*
228	Cl	F	F	F	Cl	H	NH	*
229	Br	F	F	F	Cl	H	NH	*
230	F	Cl	F	F	Cl	H	NH	*
231	F	Cl	Cl	F	Cl	H	NH	*
232	Cl	F	H	F	Br	H	NH	*
233	Cl	F	Cl	F	Br	H	NH	*
234	Cl	F	F	F	Br	H	NH	*
235	Br	F	F	F	Br	H	NH	*
236	F	Cl	F	F	Br	H	NH	*
237	F	Cl	Cl	F	Br	H	NH	*
238	Cl	F	F	F	-CN	H	NH	*
239	Cl	H	F	Cl	F	H	NH	*
240 (Ej. 7)	Cl	H	F	Br	F	H	NH	414
241	Br	H	F	Cl	F	H	NH	414
242	Br	H	H	Br	F	H	NH	440
243	I	H	H	Br	F	H	NH	488
244	Br	H	F	Br	F	H	NH	*
245	Br	H	F	F	F	H	NH	*
246	I	H	H	F	F	H	NH	426

247	Br	H	F	F	H	F	NH	*
248	Cl	F	H	F	-CN	H	NH	***
249	Cl	F	Cl	F	-CN	H	NH	*
250	-CN	F	F	F	-CN	H	NH	*
251	Cl	H	Cl	F	F	H	NH	367
252	Me	H	F	Cl	F	H	NH	348
253	Me	H	Cl	Cl	F	H	NH	364
254	Me	H	Br	Cl	F	H	NH	410
255	Cl	H	Cl	Cl	F	H	NH	*
256	Cl	H	Cl	Br	F	H	NH	*
257	Me	H	Cl	F	MeO	H	NH	360
258	Me	H	Br	F	MeO	H	NH	406
259	Me	H	F	F	MeO	H	NH	344
260	Cl	H	F	F	MeO	H	NH	364
261	Br	H	F	F	MeO	H	NH	410
262	Me	H	Cl	Cl	MeO	H	NH	376
263	Me	H	Br	Cl	MeO	H	NH	422
264	Cl	H	F	Cl	MeO	H	NH	380
265	Me	H	Br	F	F	H	NH	394
266	Me	H	Br	Br	F	H	NH	454
267	Me	H	F	Br	F	H	NH	394
268	Me	H	F	F	F	H	NH	332
269	Me	H	Cl	F	F	H	NH	348
270	Me	H	Me	F	F	H	NH	328

271	Me	H	Me	Cl	F	H	NH	344
272	Cl	H	H	Br	F	H	NH	396
273	Br	H	F	Cl	MeO	H	NH	426
274	Br	H	H	Cl	F	H	NH	396
275	Cl	H	F	F	F	H	NH	352
276	Me	H	Cl	Br	F	H	NH	410

* Los datos de la temperatura de fusión (MP, por sus siglas en inglés) figuran en la Tabla índice B.

** Los datos AP^+ o los datos ^1H NMR figuran en los Ejemplos de Síntesis.

*** Los datos ^1H NMR data figuran en la Tabla índice C.

† Ion original (M), no M+1, se observó pico.

‡ 402 (M+2) se observó el pico nuevamente.

Tabla índice B

Comp. núm.	Temperatura de fusión[a]	Comp. núm.	Temperatura de fusión	Comp. núm.	Temperatura de fusión
31	80–82	72	172–174	156	181–183
35	160–162	75	132–135	157	155–157
36	228–230	76	132–134	227	183–184
40	93–95	83	181–183	228	180–182
49	110–112	89	178–180	229	154–155
50	105–107	90	168–170	230	190–191
51	130–132	91	101–105	231	154–155
60	109–111	114	137–139	238	177–179
61	57–59	115	151–153	239	166–168
63	133–135	124	169–171	244	154–156

66	91-93	125	111-113	245	149-151
67	82-84	132	229-231	247	127-129
68	182-184	232	88-89	249	200-202
69	156-158	233	186-187	250	200-202
71	171-173	234	182-183	255	183-185
105	118-120	235	167-169	256	199-201
109	117-119	236	199-201		
113	135-136	237	160-162		

[a] Los datos de la temperatura de fusión se expresan en °C.

Tabla índice C

Comp. núm.	^{1}Datos de H RMN (solución de $CDCl_3$ a menos que se indique de otra manera)[a]
15	δ 6,74 (m, 2H), 6,30 (m, 2H), 3,83 (s, 3H), 3,75 (s, 3H), 2,03 (s, 3H).
193	δ 7,01 (m, 1 H) 6,79 (ddd, 1H) 6,63 (m, 3 H) 6,34 (td, 1H) 5,34 (br s, 1H) 3,99 (m, 2H) 3,68 (s, 3H) 2,23 (s, 3H) 1,39 (m, 3H).
248	δ 7,30 (m, 2H), 7,25-7,30 (m, 1H), 7,08 (m, 1H), 6,76 (m, 1H), 6,28 (m, 1H), 5,67 (br s, 1H), 3,69 (s, 3H), 2,27 (s, 3H).

[a] Los datos de ^{1}H RMN están en ppm un campo debajo de tetrametilsilano. Los acoplamientos se designan por (s)-singulete, (br s)-singulete amplio, (ddd)-dobletes de dobletes de dobletes, (td)-triplete de dobletes y (m)-multiplete.

Ejemplos biológicos de la invención

Protocolos generales para preparar suspensiones de prueba para las Pruebas A–I: los compuestos de la prueba se disolvieron primero en acetona en una cantidad igual a 3 % del volumen final y, después, se suspendieron a la concentración deseada (en ppm) en acetona y agua purificada (50/50 mezcla por volumen) que contiene 250 ppm del surfactante Trem® 014 (ésteres de alcohol polihídrico). Las suspensiones de prueba resultantes, entonces, se usaron en las Pruebas A–I. Cada prueba se llevó a cabo en triplicado, y se promediaron los resultados. El rociado de una suspensión de prueba de 200 ppm en exceso sobre plantas de prueba fue el equivalente a una concentración de aproximadamente 800 g/ha. A menos que se indique de cualquier otra forma, los valores de clasificación indican que se usó una suspensión de prueba de 200 ppm. (Un asterisco “*” a continuación del valor de clasificación indica que se usó una suspensión de) prueba de 40 ppm.

Prueba A

La suspensión de prueba se roció en exceso sobre plántulas de tomate. Al día siguiente se inocularon las plántulas con una suspensión de esporas de *Botrytis cinerea* (el agente causal de la botritis del tomate) y se incubaron en una atmósfera saturada a 20 °C durante 48 horas, y después se llevaron a una cámara de crecimiento a 24 °C

durante otros 3 días. Después de ese tiempo, se realizó visualmente la calificación de la enfermedad.

Prueba B

La suspensión de prueba se roció en exceso sobre plántulas de tomate. Al día siguiente se inocularon las plántulas con una suspensión de esporas de *Alternaria solani* (el agente causante del tizón temprano del tomate), se incubaron en una atmósfera saturada a 27 °C durante 48 h y, después, se llevaron a una cámara de crecimiento a 20 °C durante 5 días. Transcurrido este período, se realizó la evaluación visual de la enfermedad.

Prueba C

La suspensión de prueba se roció en exceso sobre plántulas de tomate. Al día siguiente se inocularon las plántulas con una suspensión de esporas de *Phytoftora infestans* (el agente causal del tizón tardío del tomate), se incubaron en una atmósfera saturada a 20 °C durante 24 horas y, después, se llevaron a una cámara de crecimiento a 20 °C durante 5 días. Transcurrido este periodo, se realizó visualmente la calificación de la enfermedad.

Prueba D

La suspensión de prueba se roció en exceso sobre plántulas de agrostis rastrera (esp. *Agrostis*). Al día siguiente se inocularon las plántulas con una suspensión de avena y micelas de *Rhizoctonia solani* (el agente causal de la rizoctonia del césped), se incubaron en una atmósfera saturada a 27 °C durante

48 horas, y después se llevaron a una cámara de crecimiento a 27 °C durante 3 días. Transcurrido este período, se realizó visualmente la calificación de la enfermedad.

Prueba E

La suspensión de prueba se roció en exceso sobre plántulas de trigo. Al día siguiente se inocularon las plántulas con una suspensión de esporas de *Septoria nodorum* (el agente causal del tizón de la gluma de *Septoria*), se incubaron en una atmósfera saturada a 24 °C durante 48 horas, y después se llevaron a una cámara de crecimiento a 20 °C durante 9 días. Transcurrido este período, se realizó visualmente la calificación de la enfermedad.

Prueba F

La suspensión de prueba se roció en exceso sobre plántulas de trigo. Al día siguiente, se inocularon las plántulas con una suspensión de esporas de *Septoria tritici* (el agente causante de la mancha de la hoja del trigo), y se incubaron en una atmósfera saturada a 24 °C durante 48 horas y, después, se llevaron a una cámara de crecimiento a 20 °C durante 19 días adicionales. Transcurrido este período, se realizó la evaluación visual de la enfermedad.

Prueba G

Se inocularon plántulas de trigo con una suspensión de esporas de *Puccinia recondita* f. sp. *tritici* (el agente causante de la roya de la hoja del trigo), se incubó en una

atmósfera saturada a 20 °C durante 24 h y, después, se llevó a una cámara de crecimiento a 20 °C durante 2 días. Al final de este periodo, la suspensión de prueba se roció en exceso y las plántulas se llevaron a una cámara de crecimiento a 20 °C durante 4 días. Transcurrido este período, se realizó visualmente la calificación de la enfermedad.

Prueba H

La suspensión de prueba se roció en exceso sobre plántulas de trigo. Al día siguiente se inocularon las plántulas con una suspensión de esporas de *Puccinia recondita* f. *sp*. *tritici* (el agente causante de la roya de la hoja del trigo), se incubaron en una atmósfera saturada a 20 °C durante 24 horas y, después, se llevaron a una cámara de crecimiento a 20 °C durante 6 días. Transcurrido este período, se realizó la evaluación visual de la enfermedad.

Prueba I

La suspensión de prueba se roció en exceso sobre plántulas de trigo. Al día siguiente, las plántulas se inocularon con un polvo de *Blumeria graminis* f. sp. *tritici* (también conocida como *Erysiphe graminis* f. sp. *tritici*, el agente causal del oídio del trigo) y se incubaron en una cámara de crecimiento a 20 °C por 8 días. Transcurrido ese periodo, se realizó visualmente la calificación de la enfermedad.

Los resultados de las Pruebas A–I se proporcionan en la Tabla A. En la tabla, una calificación de 100 indica 100 % de

control de la enfermedad, y una calificación de 0 indica que no hay control de la enfermedad (con respecto a los controles). Un guión (-) indica que no hay resultados de la prueba.

Tabla A

Comp. núm.	Prueba A	Prueba B	Prueba C	Prueba D	Prueba E	Prueba F	Prueba G	Prueba H	Prueba I
1	99	93	0	99	0	100	-	99	100
2	99	100	0	98	64	100	-	100	99
3	100	100	-	-	93	97	96	100	100
4	99	100	-	-	99	95	99	100	100
5	98	100	-	-	97	97*	-	100	99
6	98	100	-	-	99	93	92	100	100
7	98	100	-	-	0	94	9	97	100
8	99*	98*	-	-	0*	47*	15*	79*	60*
9	99	9	-	-	0	97	0	99	99
10	99	0	-	-	0	94	92	99	99
11	100	99	-	-	90	94	0	100	99
12	100	0	-	-	0	93	0	94	82
13	100	100	-	-	100	100	7	100	100
14	99	100	-	-	99	100	37	100	99
15	98	100	-	-	89	98	82	100	100
16	99	98	-	-	84	98	98	99	99
17	100	73	-	-	60	99	91	99	100

18	100	98	-	-	98	99	95	99	97
19	99	82	-	-	0	98	0	89	91
20	100	100	-	-	40	99	0	68	13
21	100	100	-	-	89	99	99	96	94
22	100	100	-	-	78	100	98	100	99
23	100	100	-	-	95	98	85	99	100
24	99	95	-	-	84	100	0	98	100
25	100	99	-	-	95	99	0	100	100
26	100	100	-	-	99	100	41	99	100
27	99	99	-	-	99	100	9	99	100
28	100	17	-	-	69	100	26	99	99
29	100	99	-	-	97	99	99	99	100
30	100	99	-	-	90	100	82	99	100
31	100	98	-	-	99	99	53	100	100
32	99	97	-	-	82	100	11	98	97
33	100	100	-	-	98	100	99	100	99
34	100	99	9	-	94	100	0	99	99
35	100	100	-	-	60	99	0	100	94
36	99	0	-	-	0	99	0	41	0
37	100	86	-	-	100	100	69	99	100
38	99	94	-	-	87	99	0	96	97
39	99	99	-	-	98	100	0	99	100
40	99	99	-	-	100	100	63	100	100
41	100	99	-	-	100	100	92	100	99

42	98	99	-	-	0	99	8	100	100
43	98	100	-	-	0	100	95	100	98
44	99	0	-	-	0	99	8	98	94
45	100	99	0	-	99	98	0	100	99
46	100	100	-	-	87	100	0	99	100
47	100	99	0	-	82	96	93	99	100
48	100	100	-	-	73	98	0	83	100
49	100	100	-	-	80	98	0	83	100
50	100	99	-	-	73	95	0	93	100
51	100	99	-	-	0	98	0	68	100
52	94	44	-	-	0	100	0	60	98
53	97	99	-	-	87	100	0	95	99
54	97	100	-	-	67	99	27	94	99
55	99	99	-	-	80	100	94	100	99
56	98	100	-	-	0	100	0	97	99
57	97	100	-	-	73	100	0	99	99
58	99	100	-	-	0	100	32	99	100
59	99	94	0	-	73	100	9	98	98
60	99	97	-	-	20	100	18	97	99
61	100	93	-	-	64	100	0	99	100
62	100	100	-	-	99	100	0	99	99
63	99	99	-	-	0	99	0	80	99
64	99	99	-	-	0	100	0	97	100
65	100	99	-	-	99	100	0	100	100

66	99	37	-	-	0	100	0	91	100
67	100	64	-	-	0	100	0	97	100
68	99	51	-	-	0	100	0	80	100
69	100	99	-	-	60	100	0	99	100
70	99	26	-	-	73	100	0	99	100
71	99	99	-	-	96	100	0	99	100
72	100	99	-	-	0	100	0	97	98
73	100	99	-	-	78	100	90	100	100
74	100	100	-	-	98	100	0	100	100
75	100	99	-	-	99	100	0	99	98
76	100	97	-	-	99	99	0	99	99
77	99	98	-	-	0	99*	0	99	100
78	99	65	-	-	0	99*	9	99	100
79	99	99	-	-	100	100*	28	100	100
80	98	0	-	-	60	100*	9	99	99
81	100	99	0	-	90	100	99	100	100
82	99	100	0	-	100	100	97	100	100
83	100	99	-	-	87	100	0	100	100
84	100	99	-	-	96	100	92	100	100
85	99	0	-	-	0	100	0	99	99*
86	100	99	-	-	90	100	0	100	100
87	100	93	-	-	87	100	0	100	100
88	100	95	-	-	51	100*	41	100	100
89	100	99	-	-	82	100	9	99	100

	90	99	87	-	-	87	100	0	98	99
	91	99	99	-	-	94	100	0	99	99
	92	100	99	-	-	99	100	0	99	96
	93	100	0	-	-	60	100	0	99	91
5	95	100	97	-	-	51	100	91	100	100
	96	100	95	-	-	0	100	94	100	100
	97	99	99	-	-	0	100	0	96	100
	98	99	0	-	-	0	99	9	99	96
	99	99	0	-	-	0	100	0	97	89
10	100	92	88	-	-	100	100	0	99	95
	101	100	93	-	-	0	100	99	100	100
	102	98	0	-	-	0	98	0	94	95*
	103	99	83	-	-	0	100	63	99	99
	104	100	0	-	-	0	100	0	97	99
15	105	99	0	-	-	0	100	0	96	99
	107	100	80	-	-	73	100	8	100	97
	109	100	0	-	-	0	100	0	97	100
	111	100	97	-	-	95	100	94	100	99
	112	100	37	-	-	40	100	8	100	99
20	113	100	0	-	-	0	100	0	98	100
	114	99	0	-	-	0	100	0	91	100
	115	99	0	-	-	0	99	0	99	93
	116	100	33	-	-	99	100	0	100	100
	117	100	100	-	-	97	100	91	100	100

25

	118	100	93	-	-	69	100	75	97	100
	119	99	94	-	-	94	100	0	91	99
	120	100	80	-	-	94	100	19	100	100
	122	100	99	-	-	92	100	96	100	99
	123	100	86	-	-	60	100	6	100	95
	124	97	17	-	-	0	99	3	99	99
	125	99	0	-	-	0	100	82	98	100
	126	100	86	-	-	87	100	0	99	100
	127	99	0	-	-	0	100	0	97	97
	128	100	99	-	-	97	100	0	100	99
	129	100	97	-	-	95	100	79	100	100
	130	100	90	-	-	0	100	0	100	100
	131	100	0	-	-	0	100	0	96	96
	132	93 (Nota 1)	0	-	-	0	99	0	96	43
	133	99	97	-	-	88	100	0	99	100
	134	100	99	-	-	64	100	74	100	100
	135	100	58	-	-	0	100	9	99	100
	136	100	100	0	-	100	100	100	100	100
	137	100	95	-	-	87	100	87	99	100
	138	100	66	0	-	0	100	17	100	99
	139	82	0	-	-	0	100	9	89	0
	140	67	0	-	-	0	100	9	97	97

141	99	99	-	-	99	100	97	100	100
142	100	96	0	-	92	100	0	100	100
143	100	100	0	-	100	100	100	100	100
144	100	99	-	-	100	100	100	100	100
145	99	0	0	-	0	100	0	28	90
146	-	100	0	-	100	100	74	98	100
148	100	0	-	-	60	100	0	100	64
150	100	-	-	-	-	100	-	100	100
153	-	0	-	-	0	100	0	96	0
154	100	9	-	-	0	100	68	98	99
155	100	0	-	-	0	100	94	97	99
156	100	99	-	-	73	100	31	99	99
157	100	97	0	-	87	100	27	100	99
158	100*	80*	-	-	0*	99*	37*	98*	96*
159	100*	97*	-	-	86*	100*	0*	98*	96*
160	100	99	-	-	0	100	0	99	100
161	100	99	0	-	100	99	100	100	100
162	100	88	0	-	0	100	9	100	100
163	100*	77*	-	-	60*	100*	91*	100*	100*
164	99	0	-	-	0	100	99	100	99
165	100	0	0	-	0	100	67	99	99
167	100	0	-	-	0	100	6	92	98
168	0	0	-	-	0	100	97	91	48
169	100	0	-	-	60	100	23	96	99

170	65	0	-	-	0	100	79	98	79
172	100	73	-	-	60	100	0	100	100
173	100	0	-	-	40	100	0	99	99
174	95	0	-	-	0	100	0	99	99*
175	100	97	-	-	73	100	41	100	100
177	99	0	-	-	0	-	0	0	48
178	100	33	-	-	0	-	98	100	74
179	96	16	-	-	0	-	9	99	0
180	100	100	9	-	99	100	98	100	100
181	100	99	-	-	99	100	99	99	100
182	100	100	-	-	100	100	100	100	100
183	100	0	-	-	0	100	54	96	98
184	100	58	-	-	60	100	0	98	100
185	100	99	0	-	60	100	0	99	100
186	100	100	0	-	100	100	100	100	100
187	100	100	0	-	89	-	32	100	100
188	100	99	0	-	92	-	0	98	98
189	100	88	0	-	90	-	0	98	98
190	100	82	0	-	0	-	9	96	95
191	100	99	0	-	92	-	46	99	99
192	33	66	0	-	0	100	0	65	35
193	-	58	-	-	0	100	0	27	92
194	-	93	-	-	87	100	0	95	63
195	99	100	0	-	99	100	89	100	100

	196	100	100	0	-	95	100	0	94	100
	197	100	77	-	-	0	100	9	97	94
	198	100	100	-	-	60	100	9	80	96
	199	100	100	68	-	69	100	0	83	99
	200	98	97	31	-	0	100	0	86	79
	201	100	100	-	-	99	100	98	100	97
	202	99	77	-	-	0	100	35	92	95
	203	95	100	-	-	73	100	79	100	98
	204	99	99	-	-	99	100	99	100	100
	205	59	31	-	-	0	100	0	99	21
	206	99	100	-	-	99	100	0	99	100
	207	94	99	-	-	86	100	0	94	99
	208	18	0	-	-	0	99	0	85	27
	209	98	95	-	-	0	100	0	92	100
	210	3	0	-	-	0	100	0	97	0
	211	98	99	-	-	99	100	82	100	100
	212	98	100	-	-	100	100	97	100	100
	213	100	100	-	-	100	100	100	100	100
	214	100	100	-	-	99	100	99	99	100
	215	100	100	-	-	99	100	100	100	100
	216	100	0	-	-	60	100	18	95	99
	217	100	58	-	-	86	100	41	99	99
	218	100	68	-	-	86	100	0	99	99
	219	100	100	-	-	100	100	99	100	99

220	100	69	-	-	73	100	0	97	96
221	100	100	-	-	97	100	73	99	100
222	98	77	-	-	0	100	0	90	96
223	98	88	-	-	0	100	0	97	99
224	-	100	-	-	89	100	54	100	94
225	99	68	-	-	0	100	0	99	100
226	97	97	-	-	60	100	0	99	100
227	0	0	-	-	0	100	0	95	96
228	68	40	-	-	0	100	0	96	81
229	99	99	-	-	64	100	9	97	98
230	40	0	-	-	0	100	0	94	95
231	33	58	-	-	0	100	9	94	99
232	79	-	-	-	-	100	-	90	99
233	36	-	-	-	-	100	-	91	89
234	97	-	-	-	-	100	-	91	79
235	99	-	-	-	-	100	-	96	90
236	47	-	-	-	-	100	-	28	0
237	99	-	-	-	-	100	-	92	95
238	100	-	-	-	-	100	-	100	100
239	100	100	0	-	99	100	100	100	99
240	100	-	-	-	-	100	-	100	100
241	100	-	-	-	-	100	-	100	100
242	99*	-	-	-	-	100*	-	96*	99*
243	100	-	-	-	-	100	-	99	100

	244	100	-	-	-	-	100	-	100	100
	245	100	-	-	-	-	100	-	100	100
	246	100	-	-	-	-	100	-	98	99
	247	100	-	-	-	-	100	-	100	100
5	248	99	-	-	-	-	100	-	99	99
	249	100	-	-	-	-	100	-	98	92
	250	0	-	-	-	-	100	-	100	89
	251	100	-	-	-	-	100	-	100	100
	252	100	-	-	-	-	100	-	100	100
10	253	100	-	-	-	-	100	-	100	100
	254	100	-	-	-	-	100	-	100	100
	255	100*	-	-	-	-	100*	-	99*	81*
	256	99*	-	-	-	-	100*	-	95*	64*
	257	100*	-	-	-	31*	100*	-	63*	27*
15	258	100*	-	-	-	0*	100*	-	9*	0*
	259	100*	-	-	-	0*	100*	-	82*	90*
	260	100*	-	-	-	0*	100*	-	85*	90*
	261	-	-	-	-	0*	100*	-	97*	95*
	262	97*	-	-	-	0*	100*	-	85*	79*
20	263	99*	-	-	-	0*	100*	-	79*	13*
	264	100*	-	-	-	0*	100*	-	97*	81*
	265	100	-	-	-	-	100	-	99	100
	266	99	-	-	-	-	100	-	99	99
	267	100	-	-	-	-	100	-	100	100

25

268	100	-	-	-	-	100	-	99	100
269	100	-	-	-	-	100	-	99	100
270	98*	-	-	-	-	100*	-	41*	91*
271	99*	-	-	-	-	100*	-	97*	98*
272	100	-	-	-	-	100	-	99	100
275	100	99	0	-	60	100	9	95	100
276	100*	-	-	-	-	100*	-	99*	92*

“Comp. núm. “ significa número de compuesto.

Nota 1: La clasificación fue “65” en una prueba anterior.

Pruebas K, L y M

El protocolo general para preparar las composiciones de prueba para las Pruebas K, L y M fue el siguiente. El Compuesto 81, bixafeno, 5-cloro-6-(2,4,6-trifluorofenil)-7-(4-metilpiperidin-1-il)[1,2,4]triazol[1,5-a]pirimidina (BAS600), ciproconazol, isopirazam, pentiopirad, probenazol, quinoxifeno y espiroxamina se obtuvieron como materiales de grado técnico no formulados. Azoxistrobina, boscalid, clorotalonil, hidróxido de cobre, cimoxanil, difenoconazol, dimetomorf, epoxiconazol, fenpropimorf, fluazinam, fludioxonil, folpet, iprodiona, iprovalicarb, mancozeb, mefenoxam (también conocido como metalaxil-M), miclobutanil, picoxistrobina, proquinazid, protioconazol, piraclostrobina, tetraconazol y triciclozol se obtuvieron como productos formulados comercializados con las marcas AMISTAR, ENDURA, BRAVO, KOCIDE, CURZATE, SCORE, ACROBAT, OPUS, CORBEL, OMEGA, MAXIM, PHALTAN, ROVRAL, MELODY,

MANZATE, RIDOMIL GOLD, NOVA, ACANTO, TALIUS, PROLINE, HEADLINE, DOMARK y BEAM, respectivamente. Los materiales no formulados se disolvieron primero en acetona y, después, se suspendieron a la concentración deseada (en ppm) en acetona y agua purificada (50/50 mezcla por volumen), que contiene 250 ppm del surfactante Trem® 014 (ésteres de alcohol polihídrico). Los materiales formulados se dispersaron en suficiente agua para producir la concentración deseada, y no se añadió solvente orgánico ni surfactante a la suspensión. Las mezclas de prueba resultantes, entonces, se usaron en las pruebas K, L y M. El rociado de una suspensión de prueba de 200 ppm en exceso sobre plantas de prueba fue el equivalente a una concentración de aproximadamente 800 g/ha. Las pruebas se replicaron tres veces y los resultados se reportaron como el promedio medio de las tres réplicas.

La presencia de un efecto sinérgico entre dos ingredientes activos se estableció con la ayuda de la ecuación Colby (ver Colby, S. R. “Calculating Synergistic and Antagonistic Responses of Herbicide Combinations”, *Weeds*, (1967), 15, 20-22):

$$p = A + B - \left[\frac{A \times B}{100}\right].$$

Con el uso del método de Colby, la presencia de una interacción sinérgica entre dos ingredientes activos se determina al calcular primero la actividad pronosticada, p, de la mezcla en base a las actividades de los dos componentes aplicadas por separado. Si p es menor que el efecto establecido en forma experimental, ocurre la sinergia. En la ecuación anterior, A es la actividad fungicida en porcentaje de control de un componente aplicado solo al índice x. El término B es la actividad fungicida en porcentaje de control del segundo componente aplicado al índice y. La ecuación calcula p, la actividad biológica predicha de la mezcla de A al índice x con B al índice y, si sus efectos son estrictamente aditivos y no ocurrió ninguna interacción.

Prueba K (es decir, Pruebas K1, K2, K3, K4, K5)

La suspensión de prueba se roció en exceso sobre plántulas de trigo. Al día siguiente, las plántulas se inocularon con un polvo de espora de *Blumeria graminis* f. sp. *tritici*, (también conocida como *Erysiphe graminis* f. sp. *tritici*, el agente causal del oídio del trigo) y se incubaron en una cámara de crecimiento a 20 °C por 7 días y, después de ese tiempo, se realizaron tasaciones visuales de la enfermedad.

Prueba L (es decir, Pruebas L1, L2, L3, L4, L5)

La suspensión de prueba se roció en exceso sobre plántulas de trigo. Al día siguiente se inocularon las plántulas con una suspensión de esporas de *Puccinia recondita*

f. sp. *tritici* (el agente causante de la roya de la hoja del trigo), se incubaron en una atmósfera saturada a 20 °C durante 24 horas y, después, se llevaron a una cámara de crecimiento a 20 °C durante 6 días. Transcurrido este período, se realizó la evaluación visual de la enfermedad.

Prueba M (es decir, Pruebas M1, M2, M3, M4, M5)

La suspensión de prueba se roció en exceso sobre plántulas de trigo. Al día siguiente se inocularon las plántulas con una suspensión de esporas de *Septoria tritici* (el agente causal de la mancha de la hoja del trigo) y se incubaron en una atmósfera saturada a 24 °C durante 48 horas y, después, las plántulas se llevaron a una cámara de crecimiento a 20 °C durante 19 días adicionales, después de lo cual se realizó la evaluación visual de la enfermedad.

Los resultados de las Pruebas K–M se proporcionan en las siguientes Tablas B a K. Una calificación de 100 indica 100 % de control de enfermedad, y una calificación de 0 indica que no hay control de la enfermedad (en comparación con las plantas control). Un guión (–) indica que no hay resultados de la prueba. Las columnas etiquetadas “Obs.” indican el promedio de resultados observados de tres replicaciones. Las columnas etiquetadas “Exp.” indican el efecto esperado para cada mezcla de tratamiento calculado con la Ecuación de Colby.

Tabla B

Efectos esperados y observados del Compuesto 81 solo y mezclas con quinoxifeno, probenazol, mancozeb, iprodiona, boscalid, hidróxido de cobre, cimoxanil o proquinazid para el control del oídio del trigo o roya de la hoja

Concentración de aplicación (ppm) del Compuesto 81	Componente (b)	Concentración de aplicación (ppm) del Componente (b)	Prueba K1		Prueba L1	
			Obs.	Exp.	Obs.	Exp.
0	Ninguno	0	0		0	
1	Ninguno	0	0		88	
2	Ninguno	0	87		68	
5	Ninguno	0	99		91	
10	Ninguno	0	100		98	
0	Quinoxifeno	10			0	
0	Quinoxifeno	40			0	
0	Quinoxifeno	200			0	
2	Quinoxifeno	10			18	68
2	Quinoxifeno	40			23	68
2	Quinoxifeno	200			38	68
5	Quinoxifeno	10			60	91
5	Quinoxifeno	40			41	91
5	Quinoxifeno	200			47	91

0	Probenazol	10	68		9	
0	Probenazol	40	21		18	
0	Probenazol	200	71		18	
2	Probenazol	10	97	96	54	71
2	Probenazol	40	99	90	85	74
2	Probenazol	200	98	96	74	74
5	Probenazol	10	100	100	92	92
5	Probenazol	40	100	99	96	93
5	Probenazol	200	100	100	94	93
0	Mancozeb	10	0		54	
0	Mancozeb	40	0		88	
0	Mancozeb	200	0		98	
2	Mancozeb	10	79	87	80	85
2	Mancozeb	40	87	87	91	96
2	Mancozeb	200	84	87	99	99
5	Mancozeb	10	96	99	85	96
5	Mancozeb	40	99	99	98	99
5	Mancozeb	200	99	99	99	100
0	Iprodiona	10	0		0	
0	Iprodiona	40	0		0	
0	Iprodiona	200	21		0	
2	Iprodiona	10	96	87	27	68
2	Iprodiona	40	92	87	27	68
2	Iprodiona	200	94	90	41	68

5	Iprodiona	10	99	99	68	91
5	Iprodiona	40	99	99	80	91
5	Iprodiona	200	99	99	85	91
0	Boscalid	10	0		0	
0	Boscalid	40	0		54	
0	Boscalid	200	0		92	
2	Boscalid	10	0	87	76	68
2	Boscalid	40	0	87	86	85
2	Boscalid	200	64	87	99	97
5	Boscalid	10	86	99	89	91
5	Boscalid	40	94	99	98	96
5	Boscalid	200	97	99	98	99
0	Hidróxido de cobre	10	0		0	
0	Hidróxido de cobre	40	0		0	
0	Hidróxido de cobre	200	0		0	
2	Hidróxido de cobre	10	71	87	9	68
2	Hidróxido de cobre	40	0	87	0	68
2	Hidróxido de cobre	200	0	87	0	68

5	Hidróxido de cobre	10	97	99	41	91
5	Hidróxido de cobre	40	94	99	18	91
5	Hidróxido de cobre	200	93	99	41	91
0	Cimoxanil	10	0		0	
0	Cimoxanil	40	0		0	
0	Cimoxanil	200	50		18	
2	Cimoxanil	10	73	87	9	68
2	Cimoxanil	40	89	87	9	68
2	Cimoxanil	200	91	93	54	74
5	Cimoxanil	10	96	99	18	91
5	Cimoxanil	40	98	99	54	91
5	Cimoxanil	200	97	100	74	93
0	Proquinazid	10			0	
0	Proquinazid	40			0	
0	Proquinazid	200			0	
2	Proquinazid	10			0	68
2	Proquinazid	40			18	68
2	Proquinazid	200			27	68
5	Proquinazid	10			18	91
5	Proquinazid	40			27	91
5	Proquinazid	200			68	91

Tabla C

Efectos esperados y observados del Compuesto 81 solo y mezclas con corotalonil, triciclazol, fluazinam, dimetomorf, fludioxonil, iprovalicarb, metalaxil-M o folpet para el control del oídio del trigo o roya de la hoja

Concentración de aplicación (ppm) del Compuesto 81	Componente (b)	Concentración de aplicación (ppm) del Componente (b)	Prueba K2		Prueba L2	
			Obs.	Exp.	Obs.	Exp.
0	Ninguno	0	63		0	
1	Ninguno	0	91		9	
2	Ninguno	0	91		27	
5	Ninguno	0	91		74	
10	Ninguno	0	100		91	
0	Clorotalonil	10	58		0	
0	Clorotalonil	40	68		41	
0	Clorotalonil	200	79		91	
2	Clorotalonil	10	92	96	18	27
2	Clorotalonil	40	100	97	85	57
2	Clorotalonil	200	97	98	96	93
5	Clorotalonil	10	100	96	66	74
5	Clorotalonil	40	100	97	88	85
5	Clorotalonil	200	100	98	96	98

0	Triciclazol	10	0		0	
0	Triciclazol	40	29		0	
0	Triciclazol	200	79		0	
2	Triciclazol	10	99	91	27	27
2	Triciclazol	40	99	94	27	27
2	Triciclazol	200	98	98	27	27
5	Triciclazol	10	100	91	55	74
5	Triciclazol	40	100	94	68	74
5	Triciclazol	200	100	98	80	74
0	Fluazinam	10	85		18	
0	Fluazinam	40	96		41	
0	Fluazinam	200	100		74	
2	Fluazinam	10	84	99	41	41
2	Fluazinam	40	99	100	68	57
2	Fluazinam	200	99	100	91	81
5	Fluazinam	10	100	99	80	79
5	Fluazinam	40	100	100	80	85
5	Fluazinam	200	100	100	91	93
0	Dimetomorf	10	82		9	
0	Dimetomorf	40	71		9	
0	Dimetomorf	200	82		0	
2	Dimetomorf	10	99	98	18	34
2	Dimetomorf	40	100	98	18	34
2	Dimetomorf	200	99	98	27	27

5	Dimetomorf	10	100	98	60	76
5	Dimetomorf	40	100	98	68	76
5	Dimetomorf	200	100	98	68	74
0	Fludioxonil	10	82		0	
0	Fludioxonil	40	92		0	
0	Fludioxonil	200	96		9	
2	Fludioxonil	10	100	98	27	27
2	Fludioxonil	40	99	99	27	27
2	Fludioxonil	200	100	100	27	34
5	Fludioxonil	10	100	98	41	74
5	Fludioxonil	40	100	99	55	74
5	Fludioxonil	200	100	100	74	76
0	Iprovalicarb	10	71		0	
0	Iprovalicarb	40	74		0	
0	Iprovalicarb	200	56		9	
2	Iprovalicarb	10	100	98	27	27
2	Iprovalicarb	40	100	98	27	27
2	Iprovalicarb	200	99	96	27	34
5	Iprovalicarb	10	100	98	74	74
5	Iprovalicarb	40	100	98	74	74
5	Iprovalicarb	200	100	96	85	76
0	Metalaxil-M	10	56		0	
0	Metalaxil-M	40	64		0	
0	Metalaxil-M	200	21		0	

2	Metalaxil-M	10	96	96	27	27
2	Metalaxil-M	40	99	97	27	27
2	Metalaxil-M	200	99	93	27	27
5	Metalaxil-M	10	100	96	55	74
5	Metalaxil-M	40	100	97	55	74
5	Metalaxil-M	200	100	93	68	74
0	Folpet	10	0		0	
0	Folpet	40	0		27	
0	Folpet	200	21		55	
2	Folpet	10	93	91	0	27
2	Folpet	40	96	91	27	47
2	Folpet	200	66	93	80	67
5	Folpet	10	100	91	74	74
5	Folpet	40	100	91	88	81
5	Folpet	200	100	93	93	88

Tabla D

Efectos esperados y observados del Compuesto 81 solo y mezclas con isopirazam, BAS600, bixafeno, pentiopirad, espiroxamina, miclobutanil o fenpropimorf para el control del oídio del trigo o roya de la hoja

Concentración de aplicación (ppm) del Compuesto 81	Componente (b)	Concentración de aplicación (ppm) del Componente (b)	Prueba K3		Prueba L3	
			Obs.	Exp.	Obs.	Exp.
0	Ninguno	0	0		0	
1	Ninguno	0	0		9	
2	Ninguno	0	0		9	
5	Ninguno	0	90		41	
10	Ninguno	0	99		88	
0	Isopirazam	0,08	0			
0	Isopirazam	0,4	50			
0	Isopirazam	2	99			
0	Isopirazam	10	99			
2	Isopirazam	0,08	0	0		
2	Isopirazam	0,4	64	50		
2	Isopirazam	2	94	99		
2	Isopirazam	10	100	99		
5	Isopirazam	0,08	99	90		
5	Isopirazam	0,4	100	95		
5	Isopirazam	2	100	100		
5	Isopirazam	10	100	100		
0	BAS600	0,08	0		74	
0	BAS600	0,4	0		88	

0	BAS600	2	96		99	
0	BAS600	10	100		100	
2	BAS600	0,08	0	0	74	76
2	BAS600	0,4	0	0	94	89
2	BAS600	2	93	96	100	99
2	BAS600	10	99	100	100	100
5	BAS600	0,08	100	90	92	84
5	BAS600	0,4	99	90	99	93
5	BAS600	2	100	100	100	99
5	BAS600	10	100	100	100	100
0	Bixafeno	0,08	0		9	
0	Bixafeno	0,4	0		88	
0	Bixafeno	2	64		99	
0	Bixafeno	10	99		100	
2	Bixafeno	0,08	0	0	18	17
2	Bixafeno	0,4	0	0	80	89
2	Bixafeno	2	90	64	99	99
2	Bixafeno	10	99	99	100	100
5	Bixafeno	0,08	99	90	68	46
5	Bixafeno	0,4	100	90	94	93
5	Bixafeno	2	100	96	100	99
5	Bixafeno	10	100	100	100	100
0	Pentiopirad	0,08	0			
0	Pentiopirad	0,4	0			

0	Pentiopirad	2	99			
0	Pentiopirad	10	100			
2	Pentiopirad	0,08	0	0		
2	Pentiopirad	0,4	42	0		
2	Pentiopirad	2	99	99		
2	Pentiopirad	10	100	100		
5	Pentiopirad	0,08	99	90		
5	Pentiopirad	0,4	100	90		
5	Pentiopirad	2	100	100		
5	Pentiopirad	10	100	100		
0	Espiroxamina	0,4	0		0	
0	Espiroxamina	2	0		0	
0	Espiroxamina	10	0		0	
0	Espiroxamina	40	99		91	
2	Espiroxamina	0,4	0	0	18	9
2	Espiroxamina	2	0	0	9	9
2	Espiroxamina	10	0	0	9	9
2	Espiroxamina	40	100	99	60	92
5	Espiroxamina	0,4	97	90	45	41
5	Espiroxamina	2	96	90	41	41
5	Espiroxamina	10	98	90	80	41
5	Espiroxamina	40	100	100	95	95
0	Miclobutanilo	0,4	0		0	
0	Miclobutanilo	2	86		0	

0	Miclobutanilo	10	99		41	
0	Miclobutanilo	40	100		99	
2	Miclobutanilo	0,4	42	0	0	9
2	Miclobutanilo	2	93	86	0	9
2	Miclobutanilo	10	100	99	41	46
2	Miclobutanilo	40	100	100	100	99
5	Miclobutanilo	0,4	98	90	27	41
5	Miclobutanilo	2	99	99	68	41
5	Miclobutanilo	10	100	100	93	65
5	Miclobutanilo	40	100	100	100	99
0	Fenpropimorf	0,4	50		0	
0	Fenpropimorf	2	96		0	
0	Fenpropimorf	10	100		88	
0	Fenpropimorf	40	100		100	
2	Fenpropimorf	0,4	85	50	0	9
2	Fenpropimorf	2	97	96	41	9
2	Fenpropimorf	10	100	100	97	89
2	Fenpropimorf	40	100	100	100	100
5	Fenpropimorf	0,4	96	95	54	41
5	Fenpropimorf	2	100	100	83	41
5	Fenpropimorf	10	100	100	99	93
5	Fenpropimorf	40	100	100	100	100

Tabla E

Efectos esperados y observados del Compuesto 81 solo y mezclas con difenoconazol, azoxistrobina, tetraconazol, piraclostrobina, protioconazol, picoxistrobina o epoxiconazol para el control del oídio del trigo o roya de la hoja

Concentración de aplicación (ppm) del Compuesto 81	Componente (b)	Concentración de aplicación (ppm) del Componente (b)	Prueba K4		Prueba L4	
			Obs.	Exp.	Obs.	Exp.
0	Ninguno	0	0		0	
1	Ninguno	0	0		0	
2	Ninguno	0	0		27	
5	Ninguno	0	0		68	
10	Ninguno	0	–		88	
0	Difenoconazol	0,08	0			
0	Difenoconazol	0,4	0			
0	Difenoconazol	2	81			
0	Difenoconazol	10	99			
2	Difenoconazol	0,08	0	0		
2	Difenoconazol	0,4	21	0		
2	Difenoconazol	2	90	81		
2	Difenoconazol	10	100	99		
5	Difenoconazol	0,08	98	0		
5	Difenoconazol	0,4	97	0		

5	Difenoconazol	2	98	81		
5	Difenoconazol	10	100	99		
0	Azoxistrobina	0,08	0			
0	Azoxistrobina	0,4	0			
0	Azoxistrobina	2	0			
0	Azoxistrobina	10	96			
2	Azoxistrobina	0,08	0	0		
2	Azoxistrobina	0,4	0	0		
2	Azoxistrobina	2	0	0		
2	Azoxistrobina	10	97	96		
5	Azoxistrobina	0,08	97	0		
5	Azoxistrobina	0,4	96	0		
5	Azoxistrobina	2	98	0		
5	Azoxistrobina	10	100	96		
0	Tetraconazol	0,08	0		0	
0	Tetraconazol	0,4	21		0	
0	Tetraconazol	2	93		27	
0	Tetraconazol	10	97		99	
2	Tetraconazol	0,08	0	0	0	27
2	Tetraconazol	0,4	0	21	9	27
2	Tetraconazol	2	55	93	60	47
2	Tetraconazol	10	99	97	100	99
5	Tetraconazol	0,08	94	0	74	68
5	Tetraconazol	0,4	94	21	74	68

5	Tetraconazol	2	97	93	98	77
5	Tetraconazol	10	100	97	100	100
0	Piraclostrobina	0,08	0		9	
0	Piraclostrobina	0,4	0		80	
0	Piraclostrobina	2	0		98	
0	Piraclostrobina	10	93		100	
2	Piraclostrobina	0,08	0	0	27	34
2	Piraclostrobina	0,4	0	0	85	85
2	Piraclostrobina	2	58	0	97	99
2	Piraclostrobina	10	94	93	100	100
5	Piraclostrobina	0,08	97	0	74	71
5	Piraclostrobina	0,4	96	0	94	94
5	Piraclostrobina	2	98	0	100	99
5	Piraclostrobina	10	99	93	100	100
0	Protioconazol	0,08	0		0	
0	Protioconazol	0,4	0		0	
0	Protioconazol	2	0		9	
0	Protioconazol	10	93		9	
2	Protioconazol	0,08	0	0	0	27
2	Protioconazol	0,4	0	0	0	27
2	Protioconazol	2	47	0	0	34
2	Protioconazol	10	98	93	27	34
5	Protioconazol	0,08	96	0	80	68
5	Protioconazol	0,4	96	0	74	68

5	Protioconazol	2	97	0	55	71
5	Protioconazol	10	98	93	74	71
0	Picoxistrobina	0,08	0		0	
0	Picoxistrobina	0,4	0		9	
0	Picoxistrobina	2	0		82	
0	Picoxistrobina	10	99		100	
2	Picoxistrobina	0,08	0	0	0	27
2	Picoxistrobina	0,4	0	0	27	34
2	Picoxistrobina	2	42	0	85	87
2	Picoxistrobina	10	100	99	100	100
5	Picoxistrobina	0,08	93	0	60	68
5	Picoxistrobina	0,4	95	0	80	71
5	Picoxistrobina	2	96	0	90	94
5	Picoxistrobina	10	100	99	100	100
0	Epoxiconazol	0,08	0		0	
0	Epoxiconazol	0,4	90		93	
0	Epoxiconazol	2	98		99	
0	Epoxiconazol	10	100		100	
2	Epoxiconazol	0,08	0	0	55	27
2	Epoxiconazol	0,4	29	90	97	95
2	Epoxiconazol	2	99	98	99	99
2	Epoxiconazol	10	100	100	100	100
5	Epoxiconazol	0,08	93	0	91	68
5	Epoxiconazol	0,4	98	90	100	98

5	Epoxiconazol	2	100	98	100	100
5	Epoxiconazol	10	100	100	100	100

Tabla F

Efectos esperados y observados del Compuesto 81 solo y mezclas con quinoxifeno, ciproconazol, pentiopirad, isopirazam, difenoconazol, azoxistrobina o proquinazid para el control del oídio del trigo o roya de la hoja

Concentración de aplicación (ppm) del Compuesto 81	Componente (b)	Concentración de aplicación (ppm) del Componente (b)	Prueba K5		Prueba L5	
			Obs.	Exp.	Obs.	Exp.
0	Ninguno	0	0		0	
1	Ninguno	0	0		18	
2	Ninguno	0	0		27	
5	Ninguno	0	0		55	
10	Ninguno	0	100		82	
0	Quinoxifeno	0,016	21		–	
0	Quinoxifeno	0,08	29		–	
0	Quinoxifeno	0,4	64		–	
0	Quinoxifeno	2	93		–	
2	Quinoxifeno	0,016	90	21	–	
2	Quinoxifeno	0,08	87	29	–	
2	Quinoxifeno	0,4	90	64	–	

2	Quinoxifeno	2	99	93	–	
5	Quinoxifeno	0,016	99	21	–	
5	Quinoxifeno	0,08	100	29	–	
5	Quinoxifeno	0,4	100	64	–	
5	Quinoxifeno	2	100	93	–	
0	Ciproconazol	0,016	64		27	
0	Ciproconazol	0,08	64		80	
0	Ciproconazol	0,4	79		92	
0	Ciproconazol	2	96		100	
2	Ciproconazol	0,016	42	64	55	47
2	Ciproconazol	0,08	64	64	74	85
2	Ciproconazol	0,4	96	79	93	94
2	Ciproconazol	2	100	96	100	100
5	Ciproconazol	0,016	100	64	68	67
5	Ciproconazol	0,08	99	64	97	91
5	Ciproconazol	0,4	100	79	98	96
5	Ciproconazol	2	100	96	100	100
0	Pentiopirad	0,016	–		9	
0	Pentiopirad	0,08	–		55	
0	Pentiopirad	0,4	–		68	
0	Pentiopirad	2	–		99	
2	Pentiopirad	0,016	–		55	34
2	Pentiopirad	0,08	–		68	67
2	Pentiopirad	0,4	–		68	77

2	Pentiopirad	2	–		99	99
5	Pentiopirad	0,016	–		74	59
5	Pentiopirad	0,08	–		80	79
5	Pentiopirad	0,4	–		88	85
5	Pentiopirad	2	–		100	100
0	Isopirazam	0,016	–		68	
0	Isopirazam	0,08	–		89	
0	Isopirazam	0,4	–		100	
0	Isopirazam	2	–		100	
2	Isopirazam	0,016	–		74	77
2	Isopirazam	0,08	–		88	92
2	Isopirazam	0,4	–		100	100
2	Isopirazam	2	–		100	100
5	Isopirazam	0,016	–		88	85
5	Isopirazam	0,08	–		99	95
5	Isopirazam	0,4	–		100	100
5	Isopirazam	2	–		100	100
0	Difenoconazol	0,016	–		68	
0	Difenoconazol	0,08	–		68	
0	Difenoconazol	0,4	–		92	
0	Difenoconazol	2	–		100	
2	Difenoconazol	0,016	–		27	77
2	Difenoconazol	0,08	–		41	77
2	Difenoconazol	0,4	–		99	94

2	Difenoconazol	2	–		100	100
5	Difenoconazol	0,016	–		74	85
5	Difenoconazol	0,08	–		80	85
5	Difenoconazol	0,4	–		100	96
5	Difenoconazol	2	–		100	100
0	Azoxistrobina	0,016	–		0	
0	Azoxistrobina	0,08	–		68	
0	Azoxistrobina	0,4	–		100	
0	Azoxistrobina	2	–		100	
2	Azoxistrobina	0,016	–		27	27
2	Azoxistrobina	0,08	–		74	77
2	Azoxistrobina	0,4	–		100	100
2	Azoxistrobina	2	–		100	100
5	Azoxistrobina	0,016	–		74	55
5	Azoxistrobina	0,08	–		97	85
5	Azoxistrobina	0,4	–		100	100
5	Azoxistrobina	2	–		100	100
0	Proquinazid	0,016	0		–	
0	Proquinazid	0,08	0		–	
0	Proquinazid	0,4	0		–	
0	Proquinazid	2	71		–	
2	Proquinazid	0,016	0	0	–	
2	Proquinazid	0,08	0	0	–	
2	Proquinazid	0,4	0	0	–	

2	Proquinazid	2	87	71	–	
5	Proquinazid	0,016	87	0	–	
5	Proquinazid	0,08	89	0	–	
5	Proquinazid	0,4	93	0	–	
5	Proquinazid	2	98	71	–	

Tabla G

Efectos esperados y observados del Compuesto 81 solo y mezclas con probenazol, mancozeb, iprodiona, boscalid, hidróxido de cobre, cimoxanil o clorotalonil para el control de la mancha de la hoja del trigo

Concentración de aplicación (ppm) del Compuesto 81	Componente (b)	Concentración de aplicación (ppm) del Componente (b)	Prueba M1	
			Obs.	Exp.
0	Ninguno	0	0	
0,01	Ninguno	0	0	
0,1	Ninguno	0	0	
1	Ninguno	0	86	
10	Ninguno	0	100	
0	Probenazol	10	0	
0	Probenazol	40	0	
0	Probenazol	200	0	
0,1	Probenazol	10	0	0

0,1	Probenazol	40	0	0
0,1	Probenazol	200	25	0
1	Probenazol	10	87	86
1	Probenazol	40	94	86
1	Probenazol	200	87	86
0	Mancozeb	10	0	
0	Mancozeb	40	55	
0	Mancozeb	200	91	
0,1	Mancozeb	10	0	0
0,1	Mancozeb	40	63	55
0,1	Mancozeb	200	96	91
1	Mancozeb	10	81	86
1	Mancozeb	40	98	94
1	Mancozeb	200	100	99
0	Iprodiona	10	0	
0	Iprodiona	40	0	
0	Iprodiona	200	0	
0,1	Iprodiona	10	0	0
0,1	Iprodiona	40	0	0
0,1	Iprodiona	200	22	0
1	Iprodiona	10	88	86
1	Iprodiona	40	91	86
1	Iprodiona	200	98	86
0	Boscalid	10	77	

0	Boscalid	40	90	
0	Boscalid	200	99	
0,1	Boscalid	10	72	77
0,1	Boscalid	40	98	90
0,1	Boscalid	200	98	99
1	Boscalid	10	99	97
1	Boscalid	40	100	99
1	Boscalid	200	100	100
0	Hidróxido de cobre	10	0	
0	Hidróxido de cobre	40	45	
0	Hidróxido de cobre	200	77	
0,1	Hidróxido de cobre	10	0	0
0,1	Hidróxido de cobre	40	25	45
0,1	Hidróxido de cobre	200	87	77
1	Hidróxido de cobre	10	72	86
1	Hidróxido de cobre	40	93	92

1	Hidróxido de cobre	200	99	97
0	Cimoxanil	10	0	
0	Cimoxanil	40	0	
0	Cimoxanil	200	0	
0,1	Cimoxanil	10	0	0
0,1	Cimoxanil	40	0	0
0,1	Cimoxanil	200	0	0
1	Cimoxanil	10	96	86
1	Cimoxanil	40	85	86
1	Cimoxanil	200	96	86
0	Clorotalonil	10	0	
0	Clorotalonil	40	42	
0	Clorotalonil	200	99	
0,1	Clorotalonil	10	0	0
0,1	Clorotalonil	40	75	42
0,1	Clorotalonil	200	98	99
1	Clorotalonil	10	72	86
1	Clorotalonil	40	80	92
1	Clorotalonil	200	99	100

Tabla H

Efectos esperados y observados del Compuesto 81 solo y mezclas con BAS600, isopirazam, pentiopirad, bixafeno o ciproconazol para el control de la mancha de la hoja del trigo

Concentración de aplicación (ppm) del Compuesto 81	Componente (b)	Concentración de aplicación (ppm) del Componente (b)	Prueba M2	
			Obs.	Exp.
0	Ninguno	0	0	
0,01	Ninguno	0	0	
0,1	Ninguno	0	0	
1	Ninguno	0	95	
10	Ninguno	0	100	
0	BAS600	0,016	0	
0	BAS600	0,08	0	
0	BAS600	0,4	93	
0	BAS600	2	100	
0,1	BAS600	0,02	0	0
0,1	BAS600	0,08	38	0
0,1	BAS600	0,40	96	93
0,1	BAS600	2	100	100
1	BAS600	0,02	65	95
1	BAS600	0,08	85	95
1	BAS600	0,40	97	100
1	BAS600	2	99	100

0	Isopirazam	0,08	0	
0	Isopirazam	0,40	77	
0	Isopirazam	2	93	
0	Isopirazam	10	100	
0,1	Isopirazam	0,08	0	0
0,1	Isopirazam	0,40	72	77
0,1	Isopirazam	2	–	
0,1	Isopirazam	10	–	
1	Isopirazam	0,08	–	
1	Isopirazam	0,40	80	99
1	Isopirazam	2	–	
1	Isopirazam	10	100	100
0	Pentiopirad	0,08	0	
0	Pentiopirad	0,40	0	
0	Pentiopirad	2	–	
0	Pentiopirad	10	–	
0,1	Pentiopirad	0,08	0	0
0,1	Pentiopirad	0,40	17	0
0,1	Pentiopirad	2	–	
0,1	Pentiopirad	10	99	
1	Pentiopirad	0,08	83	95
1	Pentiopirad	0,40	73	95
1	Pentiopirad	2	–	
1	Pentiopirad	10	99	

0	Bixafeno	0,08	0	
0	Bixafeno	0,40	33	
0	Bixafeno	2	89	
0	Bixafeno	10	–	
0,1	Bixafeno	0,08	0	0
0,1	Bixafeno	0,40	33	33
0,1	Bixafeno	2	83	89
0,1	Bixafeno	10	100	
1	Bixafeno	0,08	–	
1	Bixafeno	0,4	85	97
1	Bixafeno	2	–	
1	Bixafeno	10	–	
0	Ciproconazol	0,4	0	
0	Ciproconazol	2	0	
0	Ciproconazol	10	0	
0	Ciproconazol	40	98	
0,1	Ciproconazol	0,4	0	0
0,1	Ciproconazol	2	0	0
0,1	Ciproconazol	10	0	0
0,1	Ciproconazol	40	98	98
1	Ciproconazol	0,4	73	95
1	Ciproconazol	2	63	95
1	Ciproconazol	10	97	95
1	Ciproconazol	40	100	100

Tabla I

Efectos esperados y observados del Compuesto 81 solo y mezclas con fludioxonil, epoxiconazol, protioconazol, difenoconazol o fenpropimorf para el control de la mancha de la hoja del trigo

Concentración de aplicación (ppm) del Compuesto 81	Componente (b)	Concentración de aplicación (ppm) del Componente (b)	Prueba M3	
			Obs.	Exp.
0	Ninguno	0	0	
0,01	Ninguno	0	0	
0,1	Ninguno	0	0	
1	Ninguno	0	52	
10	Ninguno	0	100	
0	Fludioxonil	0,08	0	
0	Fludioxonil	0,4	0	
0	Fludioxonil	2	37	
0	Fludioxonil	10	67	
0,1	Fludioxonil	0,08	0	0
0,1	Fludioxonil	0,4	0	0
0,1	Fludioxonil	2	30	37
0,1	Fludioxonil	10	57	67
1	Fludioxonil	0,08	83	52
1	Fludioxonil	0,4	45	52
1	Fludioxonil	2	68	69

1	Fludioxonil	10	78	84
0	Epoxiconazol	0,4	0	
0	Epoxiconazol	2	0	
0	Epoxiconazol	10	76	
0	Epoxiconazol	40	100	
0,1	Epoxiconazol	0,4	0	0
0,1	Epoxiconazol	2	0	0
0,1	Epoxiconazol	10	75	76
0,1	Epoxiconazol	40	98	100
1	Epoxiconazol	0,4	78	52
1	Epoxiconazol	2	78	52
1	Epoxiconazol	10	97	89
1	Epoxiconazol	40	100	100
0	Protioconazol	0,4	0	
0	Protioconazol	2	0	
0	Protioconazol	10	18	
0	Protioconazol	40	85	
0,1	Protioconazol	0,4	0	0
0,1	Protioconazol	2	0	0
0,1	Protioconazol	10	25	18
0,1	Protioconazol	40	–	
1	Protioconazol	0,4	48	52
1	Protioconazol	2	25	52
1	Protioconazol	10	73	61

1	Protioconazol	40	88	93
0	Difenoconazol	0,4	0	
0	Difenoconazol	2	0	
0	Difenoconazol	10	52	
0	Difenoconazol	40	95	
0,1	Difenoconazol	0,4	0	0
0,1	Difenoconazol	2	0	0
0,1	Difenoconazol	10	57	52
0,1	Difenoconazol	40	98	95
1	Difenoconazol	0,4	78	52
1	Difenoconazol	2	50	52
1	Difenoconazol	10	88	77
1	Difenoconazol	40	100	97
0	Fenpropimorf	2	0	
0	Fenpropimorf	10	0	
0	Fenpropimorf	40	0	
0	Fenpropimorf	200	0	
0,1	Fenpropimorf	2	0	0
0,1	Fenpropimorf	10	0	0
0,1	Fenpropimorf	40	0	0
0,1	Fenpropimorf	200	0	0
1	Fenpropimorf	2	85	52
1	Fenpropimorf	10	75	52
1	Fenpropimorf	40	86	52

1	Fenpropimorf	200	98	52

Tabla J

Efectos esperados y observados del Compuesto 81 solo y mezclas con piraclostrobina, triciclazol, fluazinam, dimetomorf, iprovalicarb, metalaxil-M, folpet o miclobutanil para el control de la mancha de la hoja del trigo

Concentración de aplicación (ppm) del Compuesto 81	Componente (b)	Concentración de aplicación (ppm) del Componente (b)	Prueba M4	
			Obs.	Exp.
0	Ninguno	0	0	
0,01	Ninguno	0	0	
0,1	Ninguno	0	23	
1	Ninguno	0	66	
10	Ninguno	0	100	
0	Piraclostrobina	10	0	
0	Piraclostrobina	40	26	
0	Piraclostrobina	200	93	
0,1	Piraclostrobina	10	0	23
0,1	Piraclostrobina	40	32	43
0,1	Piraclostrobina	200	91	94
1	Piraclostrobina	10	79	66
1	Piraclostrobina	40	90	75

1	Piraclostrobina	200	97	98
0	Triciclazol	10	0	
0	Triciclazol	40	0	
0	Triciclazol	200	0	
0,1	Triciclazol	10	0	23
0,1	Triciclazol	40	0	23
0,1	Triciclazol	200	0	23
1	Triciclazol	10	74	66
1	Triciclazol	40	93	66
1	Triciclazol	200	74	66
0	Fluazinam	10	0	
0	Fluazinam	40	0	
0	Fluazinam	200	93	
0,1	Fluazinam	10	13	23
0,1	Fluazinam	40	60	23
0,1	Fluazinam	200	85	95
1	Fluazinam	10	76	66
1	Fluazinam	40	97	66
1	Fluazinam	200	100	98
0	Dimetomorf	10	0	
0	Dimetomorf	40	0	
0	Dimetomorf	200	0	
0,1	Dimetomorf	10	0	23
0,1	Dimetomorf	40	0	23

0,1	Dimetomorf	200	16	23
1	Dimetomorf	10	93	66
1	Dimetomorf	40	91	66
1	Dimetomorf	200	0	66
0	Iprovalicarb	10	0	
0	Iprovalicarb	40	0	
0	Iprovalicarb	200	0	
0,1	Iprovalicarb	10	0	23
0,1	Iprovalicarb	40	23	23
0,1	Iprovalicarb	200	53	23
1	Iprovalicarb	10	81	66
1	Iprovalicarb	40	96	66
1	Iprovalicarb	200	96	66
0	Metalaxil-M	10	0	
0	Metalaxil-M	40	0	
0	Metalaxil-M	200	0	
0,1	Metalaxil-M	10	0	23
0,1	Metalaxil-M	40	0	23
0,1	Metalaxil-M	200	32	23
1	Metalaxil-M	10	86	66
1	Metalaxil-M	40	96	66
1	Metalaxil-M	200	96	66
0	Folpet	10	0	
0	Folpet	40	73	

0	Folpet	200	91	
0,1	Folpet	10	32	23
0,1	Folpet	40	86	79
0,1	Folpet	200	93	93
1	Folpet	10	91	66
1	Folpet	40	91	91
1	Folpet	200	98	97
0	Miclobutanilo	10	0	
0	Miclobutanilo	40	44	
0	Miclobutanilo	200	74	
0,1	Miclobutanilo	10	13	23
0,1	Miclobutanilo	40	0	57
0,1	Miclobutanilo	200	61	80
1	Miclobutanilo	10	16	66
1	Miclobutanilo	40	91	81
1	Miclobutanilo	200	74	91

Tabla K

Efectos esperados y observados del Compuesto 81 solo y mezclas con quinoxifeno, azoxistrobina, picoxistrobina, tetraconazol, epiroxamina o proquinazid para el control de la mancha de la hoja del trigo

Concentración de aplicación (ppm) del Compuesto 81	Componente (b)	Concentración de aplicación (ppm) del Componente (b)	Prueba M5	
			Obs.	Exp.
0	Ninguno	0	0	
0,01	Ninguno	0	0	
0,1	Ninguno	0	3	
1	Ninguno	0	90	
10	Ninguno	0	100	
0	Quinoxifeno	10	0	
0	Quinoxifeno	40	0	
0	Quinoxifeno	200	8	
0,1	Quinoxifeno	10	0	3
0,1	Quinoxifeno	40	0	3
0,1	Quinoxifeno	200	0	11
1	Quinoxifeno	10	95	90
1	Quinoxifeno	40	99	90
1	Quinoxifeno	200	99	91
0	Azoxistrobina	10	0	
0	Azoxistrobina	40	20	
0	Azoxistrobina	200	50	
0,1	Azoxistrobina	10	0	3
0,1	Azoxistrobina	40	3	23
0,1	Azoxistrobina	200	61	52

1	Azoxistrobina	10	90	90
1	Azoxistrobina	40	94	92
1	Azoxistrobina	200	93	95
0	Picoxistrobina	10	0	
0	Picoxistrobina	40	0	
0	Picoxistrobina	200	0	
0,1	Picoxistrobina	10	0	3
0,1	Picoxistrobina	40	0	3
0,1	Picoxistrobina	200	0	3
1	Picoxistrobina	10	79	90
1	Picoxistrobina	40	70	90
1	Picoxistrobina	200	85	90
0	Tetraconazol	10	0	
0	Tetraconazol	40	7	
0	Tetraconazol	200	99	
0,1	Tetraconazol	10	13	3
0,1	Tetraconazol	40	60	10
0,1	Tetraconazol	200	99	99
1	Tetraconazol	10	87	90
1	Tetraconazol	40	99	91
1	Tetraconazol	200	100	100
0	Espiroxamina	10	0	
0	Espiroxamina	40	3	
0	Espiroxamina	200	0	

0,1	Espiroxamina	10	0	3
0,1	Espiroxamina	40	0	7
0,1	Espiroxamina	200	7	3
1	Espiroxamina	10	88	90
1	Espiroxamina	40	85	90
1	Espiroxamina	200	100	90
0	Proquinazid	10	0	
0	Proquinazid	40	0	
0	Proquinazid	200	0	
0,1	Proquinazid	10	0	3
0,1	Proquinazid	40	0	3
0,1	Proquinazid	200	0	3
1	Proquinazid	10	22	90
1	Proquinazid	40	55	90
1	Proquinazid	200	25	90

Las Tablas B a K muestran las composiciones de la presente invención, que comprenden mezclas de un compuesto de Fórmula **1** representativo con una variedad de compuestos del componente (b) que demuestran, en algunas instancias, un control sinérgico del oídio del trigo, la roya de la hoja, y la mancha de la hoja. Como el control no puede exceder el 100 %, no siempre se observó una actividad aumentada por encima de la actividad fungicida esperada en las mezclas, sino que se observó cuando los componentes de ingrediente

activo solos por separado estaban en concentraciones de aplicación que proporcionaban un control considerablemente menor que 100 %. La sinergia puede no ser evidente en concentraciones de aplicación, en donde los componentes de los ingredientes activos individuales solos tienen poca actividad. Sin embargo, en algunos casos se observó mayor actividad para combinaciones, en donde los ingredientes activos individuales solos en la misma concentración de aplicación, tenían poca o ninguna actividad. Como se demuestra anteriormente, esta invención proporciona un método para controlar el oídio (*Blumeria graminis* f. sp. *tritici*), la roya de la hoja (*Puccinia recondita* f. sp. *tritici*), y la mancha de la hoja del trigo (*Septoria tritici*).

Pruebas N1 y N2

Las pruebas N1 y N2 incluyen la evaluación de mezclas del Compuesto 81 con 2-[(3-bromo-8-metil-6-quinolinil)oxi]-*N*-(1,1-dimetil-2-propin-1-il)-2-(metiltio)acetamida (Compuesto A1) y 2-[(3-bromo-6-quinolinil)oxi]-*N*-(1,1-dimetiletil)butanamida (Compuesto A2), respectivamente, para inhibir el crecimiento de *Septoria tritici* (el agente causante de la mancha de la hoja del trigo). El protocolo general para preparar las composiciones de prueba fue el siguiente. El Compuesto 81 (Pruebas N1 y N2), el Compuesto A1 (Prueba N1) y el Compuesto A2 (Prueba N2) se obtuvieron como materiales de grado técnico no formulados. Los

compuestos de la prueba no formulados se disolvieron primero en DMSO en la concentración adecuada para proporcionar la concentración deseada (en µM), luego de mezclar con el medio de crecimiento fúngico en los pocillos de placas de 96 pocillos que contenían 200 µl de medio de crecimiento fúngico por pocillo. Los intervalos de las concentraciones del compuesto se eligieron para abarcar un intervalos de actividad inhibitoria de 0 a cerca de 100 %, para identificar cualquiera acción sinérgica cuando se tratara *Septoria tritici* con compuestos agregados en conjunto. Se añadieron las soluciones de DMSO de los compuestos de la prueba a los pocillos con anterioridad a la adición del medio de crecimiento fúngico.

Se preparó el medio sólido de crecimiento fúngico mediante la formación de una mezcla acuosa que contenía hidrogenofosfato (3,0 g/l), dihidrogenofosfato potásico (4,0 g/l), cloruro sódico (0,5 g/l), cloruro amónico (1,0 g/l), sulfato de magnesio heptahidratado (0,2 g) y cloruro de calcio dihidratado (0,01 g/l), que contenía, además, 1 ml/l de una solución de oligoelementos (sulfato de manganeso hidratado (0,1 mg/ml), sulfato de zinc heptahidratado (0,2 mg/ml), sulfato de cobre(II) sulfato pentahidratado (0,2 mg/ml), sulfato de fierro(II) heptahidratado (0,2 mg/ml), molibdato sódico hidratado (0,1 mg/ml), sulfato de cobalto(II) heptahidratado

(0,06 mg/ml), ácido bórico (0,08 mg/ml)), y complementado con 50 µl/l de una solución madre de biotina (0,1 mg/ml). Se ajustó el pH a 6,8 con una solución de carbonato sódico 1 M acuosa. La mezcla se complementó, además, con 1 g/l de extracto de levadura, y se añadió goma gellan GELRITE (Kelco) (4 g/l). Se añadió agua suficiente para llevar el volumen a 90 % del volumen final (por ejemplo, 900 ml de volumen para la preparación de 1 L de medio de crecimiento fúngico). La mezcla se llevó a autoclave. Mientras se enfriaba a 60 °C, se añadieron 100 ml/l de solución de dextrosa acuosa (10 g/l), 500 µl/l de solución de ampicilina acuosa (100 mg/ml) y 500 µl/l de solución de rifampicina (10 mg/ml en DMSO), para proporcionar el volumen final del medio de crecimiento fúngico que, entonces, se dispensó mientras aún estaba tibio a los pocillos de las placas de 96 pocillos mediante una pipeta para microlitros. El medio de crecimiento fúngico dispensado en cada pocillo se agitó con la punta de la pipeta dispensadora para mezclarlo con la solución de DMSO que contenía los compuestos de la prueba.

Después de que el medio de crecimiento fúngico en los pocillos se enfrió hasta temperatura ambiente y se solidificó, la parte superior del medio de crecimiento en cada pocillo se incubó con 20 µl de una suspensión de hongos conteniendo células de 8 x 10^4. Después de un período de 2

horas de secado en una campana estéril, se remplazaron las placas en una incubadora oscura a 25 °C durante 5 días.

Se evaluó el crecimiento fúngico en una lectora de placas ajustada para medir la absorbancia de 600 nm de luz. El porcentaje de inhibición de crecimiento observado (Obs.) en las Pruebas N1 y N2, así como el porcentaje de inhibición de crecimiento esperado (Exp.) de los cálculos mediante la ecuación de Colby, se enumeran en las Tablas L y M, respectivamente.

Tabla L

Efectos esperados y observados del Compuesto 81 solo y en mezclas con el Compuesto A1 como Componente (b) para el control de *Septoria tritici*

Concentración de aplicación del Compuesto 81 (µM)	Concentración de aplicación del Compuesto A1 (µM)	% de inhibición	
		Obs.	Esp.
0,2	0	98,0	
0,04	0	93,5	
0,008	0	10,0	
0,0016	0	5,0	
0,00032	0	9,0	
0	0	0	

0	0,2	98,0	
0	0,04	97	
0	0,008	14,5	
0	0,0016	5	
0	0,00032	3	
0	0	0	0
0,2	0,2	98	98
0,2	0,04	98	98
0,2	0,008	98	98
0,2	0,0016	98	98
0,2	0,00032	98	98
0,04	0,2	98	99,0
0,04	0,04	98	99,0
0,04	0,008	98	96,0
0,04	0,0016	94,2	94,0
0,04	0,00032	92	96,0
0,008	0,2	98,0	99,0
0,008	0,04	97,0	99,0
0,008	0,008	62,0	22,0
0,008	0,0016	6,0	14,0
0,008	0,00032	5,0	13,0
0,016	0,2	98,0	98,0
0,016	0,04	97,0	96,0
0,016	0,008	32,0	18,0

0,016	0,0016	5,0	10,0
0,016	0,00032	9,0	8,0
0,0032	0,2	98,0	97,0
0,0032	0,04	94,0	96,0
0,0032	0,008	8,0	22,0
0,0032	0,0016	8,0	14,0
0,0032	0,00032	6,0	12,0

Tabla M

Efectos esperados y observados del Compuesto 81 solo y en mezclas con el Compuesto A2 como Componente (b) para el control de *Septoria tritici*.

Concentración de aplicación del Compuesto 81 (µM)	Concentración de aplicación del Compuesto A2 (µM)	% de inhibición	
		Obs.	Esp.
0,2	0	96,0	
0,04	0	93,5	
0,008	0	29,0	
0,0016	0	0,0	
0,00032	0	0,0	
0	0	0	
0	20	96,0	
0	4	95,0	

0	0,8	11,5	
0	0,16	6,5	
0	0,032	0,0	
0	0	0	
0,2	20	96	100
0,2	4	96	100
0,2	0,8	96	96
0,2	0,16	96	96
0,2	0,032	96	96
0,04	20	96,0	100
0,04	4	96,0	100
0,04	0,8	96,0	94,2
0,04	0,16	95,5	93,9
0,04	0,032	95,0	93,5
0,008	20	96,0	97,2
0,008	4	96,0	96,5
0,008	0,8	68,0	37,2
0,008	0,16	0,0	33,6
0,008	0,032	0,0	29,0
0,016	20	96,0	96,0
0,016	4	96,0	95,0
0,016	0,8	46,5	11,5
0,016	0,16	6,5	6,5
0,016	0,032	0,0	0,0

0.0032	20	96,0	96,0
0,0032	4	95,0	95,0
0,0032	0,8	13,0	11,5
0,0032	0,16	24,5	6,5
0,0032	0,032	1,5	0,0

Los resultados esperados y observados de las mezclas del Compuesto 81 con el Compuesto A1 en la Prueba N1 que se exponen en la Tabla L muestran una actividad mayor que la esperada (es decir, sinergia), en concentraciones de aplicación en donde el Compuesto 81 y el Compuesto A1, por separado, proporcionan una inhibición mucho menor que 100 % (para permitir la expresión del aumento sinérgico en la inhibición), pero, además, en donde las concentraciones de aplicación no se reducen considerablemente de las concentraciones de aplicación que proporcionan una inhibición alta por el Compuesto 81 y el Compuesto A1 por separado (por ejemplo, concentraciones de aplicación de 0,008 o 0,016 µM del Compuesto 81, y una concentración de aplicación de 0,008 µM del Compuesto A1). De manera similar, los resultados esperados y observados de las mezclas del Compuesto 81 con el Compuesto A2 en la Prueba N2 que se exponen en la Tabla M, muestran una actividad mayor que la esperada en concentraciones de aplicación en donde el Compuesto 81 y el Compuesto A2, por separado, proporcionan una inhibición mucho menor que 100 %,

pero, además, en donde las concentraciones de aplicación no se reducen considerablemente de las concentraciones de aplicación que proporcionan una inhibición alta por el Compuesto 81 y el Compuesto A2 por separado (por ejemplo, concentraciones de aplicación de 0,008 o 0,016 µM del Compuesto 81, y una concentración de aplicación de 0,8 µM del Compuesto A2).

Se hace constar que con relación a esta fecha, el mejor método conocido por la solicitante para llevar a la práctica la citada invención, es el que resulta claro a partir de la presente descripción de la invención.

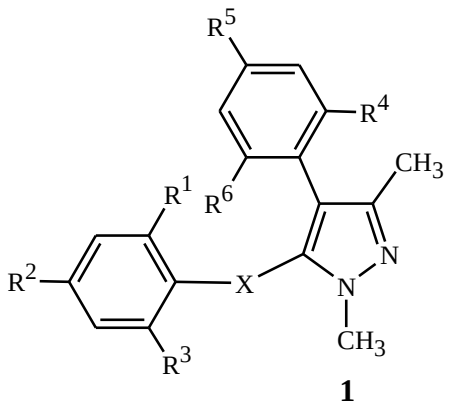
REIVINDICACIONES

Habiéndose descrito la invención como antecede, se reclama como propiedad lo contenido en las siguientes reivindicaciones.

Lo que se reivindica es:

1. Una composición fungicida que comprende:

(a) por lo menos un compuesto que se selecciona de los compuestos de la Fórmula **1**, *N*-óxidos, y sales de estos:



1

en donde

X es CHOH, O o NH;

R^1 es halógeno o metilo;

R^2 es H, ciano, halógeno o alcoxi de C_1–C_2;

R^3 es H, halógeno o metilo;

R^4 es halógeno;

R^5 es H, ciano, halógeno o alcoxi de C_1–C_2; y

R^6 es H o halógeno; y

(b) por lo menos un compuesto fungicida adicional.

2. La composición de conformidad con la reivindicación 1, en donde el componente (a) comprende un compuesto de la Fórmula **1** o una sal de este, en donde en la Fórmula **1**,

como máximo, solo uno de R^2 y R^3 es H; y

como máximo, solo uno de R^5 y R^6 es H.

3. La composición de conformidad con la reivindicación 2, en donde en la Fórmula **1**,

R^1 es F, Cl o Br;

R^2 es H, ciano, F, Cl, Br o metoxi;

R^3 es H, F o Cl;

R^4 es F, Cl o Br;

R^5 es H, ciano, F, Cl o metoxi; y

R^6 es H o F.

4. La composición de conformidad con la reivindicación 3, en donde en la Fórmula **1**,

R^3 es H o F; y

R^5 es ciano, F, Cl o metoxi.

5. La composición de conformidad con la reivindicación 1, en donde el componente (a) comprende un compuesto que se selecciona del grupo que consiste en

N,4-bis(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina,

N-(2-bromo-4,6-difluorofenil)-4-(2,4-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina,

N-(2-bromo-4,6-difluorofenil)-4-(2-bromo-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina,

N-(2-bromo-4,6-difluorofenil)-4-(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina,

N-(4-cloro-2,6-difluorofenil)-4-(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina,

4-[5-[(4-cloro-2-fluorofenil)amino]-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-4-il]-3,5-difluorobenzonitrilo,

N-(2-cloro-4,6-difluorofenil)-4-(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina,

4-[5-[(2-cloro-4,6-difluorofenil)amino]-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-4-il]-3-fluorobenzonitrilo,

4-[[4-(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-il]oxi]-3,5-difluorobenzonitrilo,

4-(2-cloro-4-fluorofenil)-*N*-(2,4-dicloro-6-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina,

4-(2-cloro-4-fluorofenil)-*N*-(2,6-difluoro-4-metoxifenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina,

4-(2-cloro-4-fluorofenil)-α-(2,4-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-metanol,

N-(2,4-dicloro-6-fluorofenil)-4-(2,4-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina,

4-(2,4-diclorofenil)-*N*-(2,4-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina,

4-(2,6-difluoro-4-metoxifenil)-1,3-dimetil-*N*-(2,4,6-trifluorofenil)-1*H*-pirazol-5-amina,

4-[[1,3-dimetil-4-(2,4,6-trifluorofenil)-1*H*-pirazol-5-il]oxi]-3,5-difluorobenzonitrilo,

4-(2-cloro-4-fluorofenil)-*N*-(2-cloro-6-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina,

4-(2-bromo-4-fluorofenil)-*N*-(2-cloro-6-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina,

N-(2-bromo-6-fluorofenil)-4-(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina,

4-(2-bromo-4-fluorofenil)-*N*-(2-bromo-6-fluorofenil)-1,3-dimetil-*1H*-pirazol-5-amina,

N-(2-bromo-6-fluorofenil)-4-(2,4-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina,

N-(2-bromo-6-fluorofenil)-4-(2,6-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina,

4-(2-cloro-4-fluorofenil)-*N*-(2-fluoro-6-metilfenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina,

4-(2-cloro-4-fluorofenil)-*N*-(2-cloro-6-metilfenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina,

N-(2-bromo-6-metilfenil)-4-(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina,

N-(2-cloro-6-metilfenil)-4-(2-fluoro-4-metoxifenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina,

N-(2-bromo-6-metilfenil)-4-(2-fluoro-4-metoxifenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina,

4-(2-fluoro-4-metoxifenil)-*N*-(2-fluoro-6-metilfenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina,

N-(2-cloro-6-fluorofenil)-4-(2-fluoro-4-metoxifenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina,

N-(2-bromo-6-fluorofenil)-4-(2-fluoro-4-metoxifenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina,

4-(2-cloro-4-metoxifenil)-*N*-(2-cloro-6-metilfenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina,

N-(2-bromo-6-metilfenil)-4-(2-cloro-4-metoxifenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina,

N-(2-bromo-6-metilfenil)-4-(2-cloro-4-metoxifenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina,

N-(2-bromo-6-metilfenil)-4-(2,4-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina,

4-(2-bromo-4-fluorofenil)-*N*-(2-bromo-6-metilfenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina,

4-(2-bromo-4-fluorofenil)-*N*-(2-fluoro-6-metilfenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina,

4-(2,4-difluorofenil)-*N*-(2-fluoro-6-metilfenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina,

N-(2-cloro-6-metilfenil)-4-(2,4-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina,

4-(2,4-difluorofenil)-*N*-(2,6-dimetilfenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina,

4-(2-cloro-4-fluorofenil)-*N*-(2,6-dimetilfenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina,

N-(2-bromo-6-fluorofenil)-4-(2-cloro-4-metoxifenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina,

N-(2-cloro-6-fluorofenil)-4-(2,4-difluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina, y

4-(2-bromo-4-fluorofenil)-*N*-(2-cloro-6-metilfenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina.

6. La composición de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto fungicida que se selecciona del grupo que consiste en:

(b1) fungicidas de metil bencimidazol carbamato;

(b2) fungicidas de dicarboxamida;

(b3) fungicidas inhibidores de desmetilación;

(b4) fungicidas de fenilamida;

(b5) fungicidas de amina/morfolina;

(b6) fungicidas inhibidores de la biosíntesis de fosfolípidos;

(b7) fungicidas de carboxamida;

(b8) fungicidas de hidroxi(2-amino-)pirimidina;

(b9) fungicidas de anilinopirimidina;

(b10) fungicidas de *N*-fenil carbamato;

(b11) fungicidas inhibidores externos de la quinona;

(b12) fungicidas de fenilpirrol;

(b13) fungicidas de quinolina;

(b14) fungicidas inhibidores de la peroxidación de lípidos;

(b15) fungicidas inhibidores de la biosíntesis de melanina-reductasa;

(b16) fungicidas inhibidores de la biosíntesis de melanina-deshidratasa;

(b17) fungicidas de hidroxianilida;

(b18) fungicidas inhibidores de la escualeno epoxidasa;

(b19) fungicidas de polioxina;

(b20) fungicidas de fenilurea;

(b21) fungicidas inhibidores internos de la quinona;

(b22) fungicidas de benzamida;

(b23) fungicidas antibióticos de ácido enopiranurónico;

(b24) fungicidas antibióticos de hexopiranosilo;

(b25) antibióticos de glucopiranosilo: que afectan la síntesis de proteínas;

(b26) antibióticos de glucopiranosilo: que afectan la biosíntesis de trehalasa e inositol;

(b27) fungicidas de cianoacetamidaoxima;

(b28) fungicidas de carbamato;

(b29) fungicidas desacopladores de la fosforilación oxidativa;

(b30) fungicidas de organo estaño;

(b31) fungicidas de ácido carboxílico;

(b32) fungicidas heteroaromáticos;

(b33) fungicidas de fosfonato;

(b34) fungicidas de ácido ftalámico;

(b35) fungicidas de benzotriazina;

(b36) fungicidas de benceno-sulfonamida;

(b37) fungicidas de piridazinona;

(b38) fungicidas de tiofeno-carboxamida;

(b39) fungicidas de pirimidinamida;

(b40) fungicidas de amidas del ácido carboxílico;

(b41) fungicidas antibióticos de tetraciclina;

(b42) fungicidas de tiocarbamato;

(b43) fungicidas de benzamida;

(b44) fungicidas de inducción de defensa de la planta huésped;

(b45) fungicidas de actividad de contacto en múltiples sitios;

(b46) compuestos fungicidas que no sean compuestos fungicidas del componente (a) y componentes

(b1) a (b45); y sales de los compuestos de (b1) a (b46).

7. La composición de conformidad con la reivindicación 6, en donde el componente (b) comprende al menos un compuesto fungicida de cada uno de los dos grupos diferentes seleccionados de (b1) a (b46).

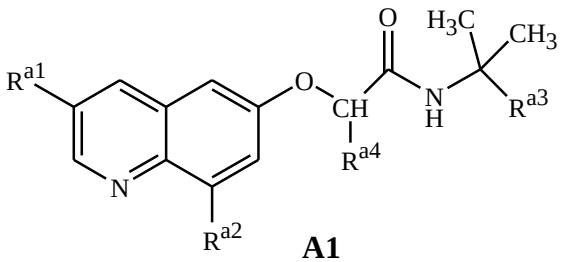
8. La composición de conformidad con la reivindicación 1, en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto que se selecciona de acibenzolar-*S*-metilo, aldimorf, ametoctradina, amisulbrom, anilazina, azaconazol, azoxistrobina, benalaxilo, benalaxil-M, benodanil, benomilo, bentiavalicarb, bentiavalicarb-isopropilo, betoxazina, binapacrilo, bifenilo, bitertanol, bixafeno, blasticidin-S, boscalid, bromuconazol, bupirimato, carboxina, carpropamida, captafol, captan, carbendazim, cloroneb, clorotalonil, clozolinato, clotrimazol, sales de cobre, ciazofamida, ciflufenamida, cimoxanil, ciproconazol, ciprodinil, diclofluanida, diclocimet, diclomezina, dicloran, dietofencarb, difenoconazol, diflumetorim, dimetirimol, dimetomorf, dimoxistrobina, diniconazol, diniconazol-M, dinocap, ditianon, dodemorf, dodina, edifenfos, enestroburina, epoxiconazol, ehaboxam, etirimol, etridiazol, famoxadona, fenamidona, fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenhexamida, fenoxanil, fenpiclonil, fenpropidina, fenpropimorf, fenpirazamina, acetato de fentina, cloruro de

fentina, hidróxido de fentina, ferbam, ferimzona, fluazinam, fludioxonil, flumetover, flumorf, fluopicolida, fluopiram, fluoroimida, fluoxastrobina, fluquinconazol, flusilazol, flusulfamida, flutianil, flutolanil, flutriafol, fluxapiroxad, folpet, fosetil-aluminio, fuberidazol, furalaxilo, furametpir, hexaconazol, himexazol, guazatina, imazalil, imibenconazol, iminoctadina, iodocarb, ipconazol, iprobenfos, iprodiona, iprovalicarb, isoprotiolano, isopirazam, isotianil, kasugamicina, cresoxim-metilo, mancozeb, mandipropamid, maneb, mepronil, meptildinocap, metalaxilo, metalaxil-M, metconazol, metasulfocarb, metiram, metominostrobina, mepanipirim, metrafenona, miclobutanil, naftifina, neo-asozina (metanoarsonato férrico), nuarimol, octilinona, ofurace, orisastrobina, oxadixilo, ácido oxolínico, oxpoconazol, oxicarboxina, oxitetraciclina, penconazol, pencicuron, penflufeno, pentiopirad, pefurazoato, ácido fosforoso y sales de este, ftalida, picoxistrobina, piperalina, polioxina, probenazol, procloraz, procimidona, propamocarb, clorhidrato de propamocarb, propiconazol, propineb, proquinazid, protiocarb, protioconazol, piraclostrobina, pirametostrobina, piraoxistrobina, pirazofos, piribencarb, piributicarb, pirifenox, pirimetanil, piriofenona, piroquilona, pirrolnitrina, quinometionato, quinoxifeno, quintozeno, sedaxano, siltiofam, simeconazol, espiroxamina, estreptomicina, azufre, tebuconazol,

tebufloquina, tecloftalam, tecnaceno, terbinafina, tetraconazol, tiabendazol, tifluzamida, tiofanato, tiofanato-metilo, tiram, tiadinil, tolclofos-metilo, tolilfluanida, triadimefon, triadimenol, triazoxida, triciclazol, tridemorf, triflumizol, triciclazol, trifloxistrobina, triforina, trimorfamida, triticonazol, uniconazol, validamicina, valifenalato, vinclozolina, zineb, ziram, zoxamida, *N*'-[4-[4-cloro-3-(trifluorometil)fenoxi]-2,5-dimetilfenil]-*N*-etil-*N*-metimetanimidamida, 5-cloro-6-(2,4,6-trifluorofenil)-7-(4-metilpiperidin-1-il)[1,2,4]triazol[1,5-*a*]pirimidina, *N*-[2-[4-[[3-(4-clorofenil)-2-propin-1-il]oxi]-3-metoxifenil]etil]-3-metil-2-[(metilsulfonil)amino]butanamida, *N*-[2-[4-[[3-(4-clorofenil)-2-propin-1-il]oxi]-3-metoxifenil]etil]-3-metil-2-[(etilsulfonil)amino]butanamida, 2-butoxi-6-yodo-3-propil-4*H*-1-benzopiran-4-ona, 3-[5-(4-clorofenil)-2,3-dimetil-3-isoxazolidinil]piridina, 4-fluorofenil *N*-[1-[[[1-(4-cianofenil)etil]sulfonil]metil]propil]carbamato, *N*-[[(ciclopropilmetoxi)amino][6-(difluorometoxi)-2,3-difluorofenil]metilen]bencenoacetamida, α-(metoxiimino)-*N*-metil-2-[[[1-[3-(trifluorometil)fenil]etoxi]imino]metil]bencenoacetamida, *N*'-[4-[4-cloro-3-(trifluorometil)fenoxi]-2,5-dimetilfenil]-*N*-etil-*N*-metilmetanimidamida, *N*-(4-cloro-2-nitrofenil)-*N*-etil-4-metilbencenosulfonamida, 2-[[[[3-(2,6-diclorofenil)-1-metil-2-propen-1-iliden]amino]oxi]metil]-α-(metoxiimino)-*N*--

metilbencenoacetamida, 1-[(2-propeniltio)carbonil]-2-(1-metiletil)-4-(2-metilfenil)-5-amino-1*H*-pirazol-3-ona, 5-etil-6-octil-[1,2,4]triazol[1,5-a]pirimidin-7-ilamina, pentil *N*-[4-[[[(1-metil-1*H*-tetrazol-5-il)fenilmetilen]amino]oxi]metil]-2-tiazolil]carbamato y pentil *N*-[6-[[[(1-metil-1*H*-tetrazol-5-il)fenilmetilen]amino]oxi]metil]-2-piridinil]carbamato.

9. La composición de conformidad con la reivindicación 1, en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto fungicida que se selecciona de los compuestos de la Fórmula **A1** y sales de estos



A1

en donde

R^{a1} es halógeno, alcoxi de C_1–C_4 o alquinilo de C_1–C_4;

R^{a2} es H, halógeno o alquilo de C_1–C_4;

R^{a3} es alquilo de C_1–C_{12}, haloalquilo de C_1–C_{12}, alcoxi de C_1–C_{12}, alcoxialquilo de C_2–C_{12}, alquenilo de C_2–C_{12}, alquinilo de C_2–C_{12}, alcoxialquenilo de

C_4–C_{12}, alcoxialquinilo de C_4–C_{12}, alquiltio de C_1–C_{12} o alquiltioalquilo de C_2–C_{12};

R^{a4} es metilo o Y^{a1}-R^{a5};

R^{a5} es alquilo de C_1–C_2; y

Y^{a1} es CH_2, O o S.

10. Una composición que comprende: (a) por lo menos un compuesto que se selecciona de los compuestos de la Fórmula **1** como se definieron en la reivindicación 1, *N*-óxidos, y sales de estos; y al menos un compuesto o agente para controlar la plaga de invertebrados.

11. Una composición que comprende la composición de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, y al menos un componente adicional seleccionado del grupo que consiste en surfactantes, diluyentes sólidos y diluyentes líquidos.

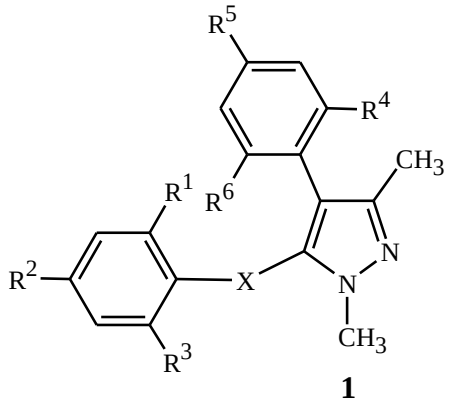
12. Un método para proteger una planta o la semilla de una planta contra enfermedades causadas por patógenos fúngicos; el método comprende aplicar a la planta o la semilla de la planta una cantidad eficaz como fungicida de la composición de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

13. Un método para proteger una planta de una enfermedad del oídio; el método comprende aplicar a la planta una cantidad eficaz como fungicida de la composición de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5,

en donde el componente (b) incluye al menos un compuesto fungicida que se selecciona de (b11) fungicidas inhibidores externos de la quinona.

14. Un método para proteger una planta de una enfermedad de *Septoria*; el método comprende aplicar a la planta una cantidad eficaz como fungicida de la composición de conformidad con la reivindicación 9.

15. Un compuesto de la Fórmula **1** o un *N*-óxido o sal de estos,



1

en donde

X es NH;

R^1 es halógeno o metilo;

R^2 es H;

R^3 es halógeno o metilo;

R^4 es halógeno;

R^5 es H, ciano, halógeno o alcoxi de C_1–C_2; y

R^6 es H o halógeno;

con la condición de que cuando R^1 es F, entonces R^3 es Cl, y cuando R^1 es Cl, entonces R^3 es F.

16. Un compuesto de conformidad con la reivindicación 15, en donde

R^3 es F o Cl.

17. Un compuesto de conformidad con la reivindicación 16, en donde

R^1 es Cl o Br; y

R^3 es F.

18. Un compuesto de conformidad con la reivindicación 15, seleccionado del grupo que consiste en

4-(2-cloro-4-fluorofenil)-*N*-(2-cloro-6-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina,

4-(2-bromo-4-fluorofenil)-*N*-(2-cloro-6-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina, y

N-(2-bromo-6-fluorofenil)-4-(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1*H*-pirazol-5-amina.

19. Una composición fungicida que comprende: (1) un compuesto de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18; y (2) al menos un componente adicional seleccionado del grupo que consiste en surfactantes, diluyentes sólidos y diluyentes líquidos.

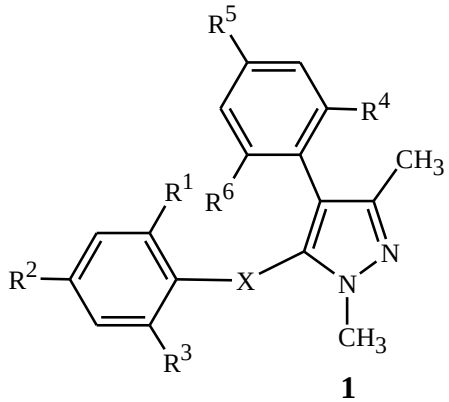
20. Un método para proteger una planta o la semilla de una planta contra enfermedades causadas por patógenos

fúngicos; el método comprende aplicar una cantidad eficaz como fungicida del compuesto de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18, a la planta o la semilla de la planta.

PIRAZOLES FUNGICIDAS Y SUS MEZCLAS

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

Se describe una composición fungicida; la composición fungicida comprende (a) por lo menos un compuesto que se selecciona de los compuestos de la Fórmula **1**, *N*-óxidos, y sales de estos,



1

en donde R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 y R^6 son como se definieron en la descripción;

y (b) por lo menos un compuesto fungicida adicional.

Se describe, además, un método para controlar las enfermedades de las plantas causadas por patógenos fúngicos de las plantas; el método comprende aplicar a la planta o porción de esta, o a la semilla de la planta, una cantidad eficaz como fungicida de un compuesto de la Fórmula **1**, un *N*-óxido, o una sal de estos (por ejemplo, como un componente en la composición

mencionada anteriormente. Se describe, además, una composición; la composición comprende: (a) por lo menos un compuesto que se selecciona de los compuestos de la Fórmula **1** descrita anteriormente, *N*-óxidos, y sales de estos; y al menos un compuesto o agente para controlar la plaga de invertebrados.