

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 133**

51 Int. Cl.:
C07D 209/96 (2006.01)
A01N 43/38 (2006.01)
C07D 307/94 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **00967741 .0**
96 Fecha de presentación: **19.09.2000**
97 Número de publicación de la solicitud: **1220841**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.07.2002**

54 Título: **CETOENOLAS ESPIROCÍCLICOS SUSTITUIDOS CON TRIFLUOROMETILO Y SU USO COMO PLAGUICIDAS Y HERBICIDAS.**

30 Prioridad:
29.09.1999 DE 19946625

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.11.2011

73 Titular/es:
**BAYER CROPSCIENCE AG
ALFRED-NOBEL-STRASSE 50
40789 MONHEIM, DE**

72 Inventor/es:
**FISCHER, Reiner; GRAFF, Alan;
BRETSCHNEIDER, Thomas; ERDELEN, Christoph;
DREWES, Mark, Wilhelm y FEUCHT, Dieter**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 368 133 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Cetoenoles espirocíclicos sustituidos con trifluorometilo y su uso como plaguicidas y herbicidas

La presente invención se refiere a nuevos cetoenoles espirocíclicos sustituidos con trifluorometilo, a varios procedimientos para su preparación y a su uso como plaguicidas y herbicidas.

5 De las 3-acil-pirrolidin-2,4-dionas se han descrito ya propiedades farmacéuticas (S. Suzuki y col. Chem. Pharm. Bull. 15 1120 (1967)). Además se sintetizaron N-fenilpirrolidin-2,4-dionas por parte de R. Schmierer y H. Mildenberger (Liebigs Ann. Chem. 1985, 1095). No se describió una actividad biológica de estos compuestos.

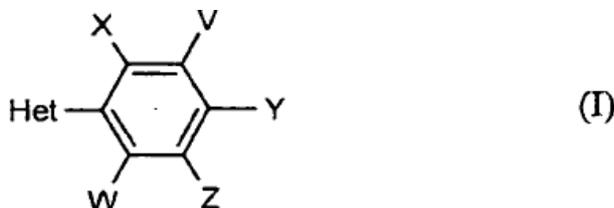
10 En los documentos EP-A-0 262 399 y GB-A-2 266 888 se dan a conocer compuestos de estructura similar (3-aril-pirrolidin-2,4-dionas), de los que sin embargo no se dio a conocer efecto herbicida, insecticida o acaricida alguno. Se conocen derivados de 3-aril-pirrolidin-2,4-dionas bicíclicas no sustituidas con efecto herbicida, insecticida o acaricida (documentos EP-A-355 599 y EP-A-415 211) así como derivados de 3-aril-pirrolidin-2,4-dionas sustituidas monocíclicas (documentos EP-A-377 893 y EP-A-442 077).

15 Además se conocen derivados de 3-arilpirrolidin-2,4-diona policíclicos (documento EP-A-442 073) así como derivados de 1H-arilpirrolidin-diona (documentos EP-A-456 063, EP-A-521 334, EP-A-596 298, EP-A-613 884, EP-A-613 885, WO 94/01 997, WO 95/26 954, WO 95/20 572, EP-A-0 668 267, WO 96/25 395, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/36 868, WO 98/05 638, WO 98/06 721, WO 98/25 928, WO 99/16 748 y WO 99/24 437).

20 Es conocido que determinados derivados de Δ^3 -dihidrofuran-2-ona sustituidos presentan propiedades herbicidas (véase el documento DE-A-4014420). La síntesis de derivados de ácido tetrónico usados como compuestos de partida (como, por ejemplo, 3-(2-metil-fenil)-4-hidroxi-5-(4-fluorofenil)- Δ^3 -dihidrofuranona-(2)) se describe igualmente en el documento DE-A-4 014 420. De forma similar se conocen compuestos estructurados sin indicación de una actividad insecticida y/o acaricida de la publicación de Campbell y col., J. Chem. Soc, Perkin Trans. 1, 1985, (8) 1567-76. Además se conocen derivados de 3-Aril- Δ^3 -di-hidrofuranona con propiedades herbicidas, acaricidas e insecticidas de los documentos EP-A-528 156, EP-A-647 637, WO 95/26 345, WO 96/20 196, WO 96/25 395, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/36 868, WO 98/05 638, WO 99/16 748 y WO 98/25 928. También se conocen derivados de 3-aril- Δ^3 -dihidrotifen-ona (documentos WO 95/26 345, WO 96/25 395, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/36 868, WO 98/05 638, WO 98/25 928, WO 99/16 748).

Sin embargo la actividad herbicida, acaricida e insecticida y/o la amplitud de efecto y la tolerancia en plantas de estos compuestos especialmente frente a plantas de cultivo no es siempre suficiente.

Se han encontrado ahora nuevos compuestos de fórmula (I)



30 en la que

V representa hidrógeno, halógeno, alquilo o alcoxi,

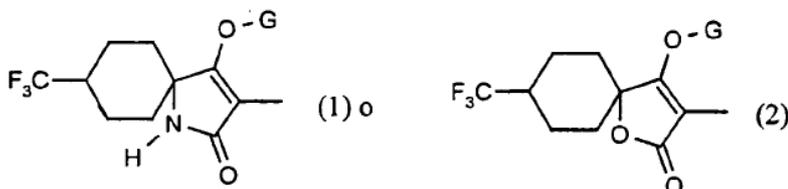
W representa hidrógeno, ciano, nitro, halógeno, alquilo, alquenoilo, alquinoilo, alcoxi, halogenoalquilo, halogenoalcoxi; fenilo, fenoxi, feniltio, fenilalcoxi o fenilalquiltio respectivamente sustituidos dado el caso,

35 X representa halógeno, alquilo, alquenoilo, alquinoilo, alcoxi, halogenoalquilo, halogenoalcoxi, ciano, nitro; fenilo, fenoxi, feniltio, fenilalquilo o fenilalquiltio respectivamente sustituidos dado el caso,

Y representa hidrógeno, halógeno, alquilo, alcoxi, halogenoalquilo, halogenoalcoxi, ciano o nitro,

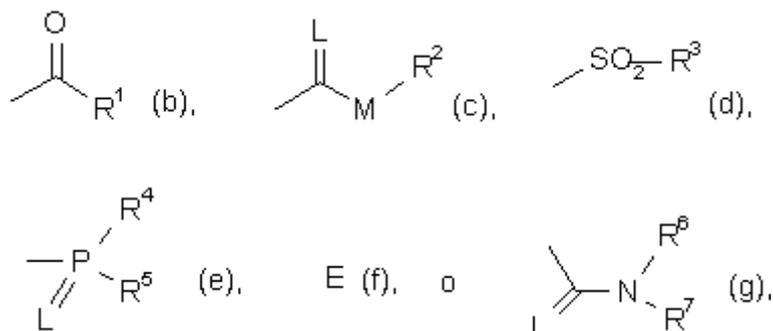
40 Z representa hidrógeno, halógeno, alquilo, alcoxi, halogenoalquilo, halogenoalcoxi, hidroxi, ciano, nitro; o fenoxi, feniltio, hetariloxi de 5 ó 6 miembros, hetariltio de 5 ó 6 miembros, fenilalquilo o fenilalquiltio respectivamente sustituidos dado el caso,

Het representa uno de los grupos



en los que

G representa hidrógeno (a) o uno de los grupos



en los que

E representa un ión metálico o un ión de amonio,

5 L representa oxígeno o azufre,

M representa oxígeno o azufre,

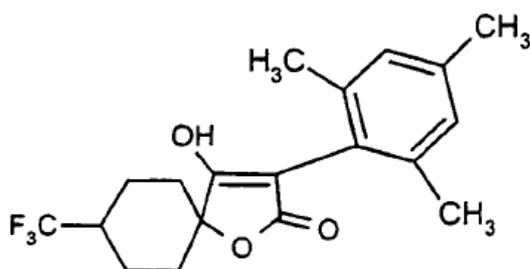
10 R^1 representa alquilo, alquenilo, alcoxialquilo, alquiltioalquilo o polialcoxialquilo respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno o ciano, o cicloalquilo o heterociclilo respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno, alquilo o alcoxi, o fenilo, fenilalquilo, hetarilo, fenoxialquilo o hetariloxialquilo respectivamente sustituidos dado el caso,

R^2 representa alquilo, alquenilo, alcoxialquilo o polialcoxialquilo respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno o ciano, o cicloalquilo, fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso,

15 R^3 , R^4 y R^5 representan independientemente uno de otro alquilo, alcoxi, alquilamino, dialquilamino, alquiltio, alqueniltio o cicloalquiltio respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno, o fenilo, bencilo, fenoxi o feniltio respectivamente sustituidos dado el caso,

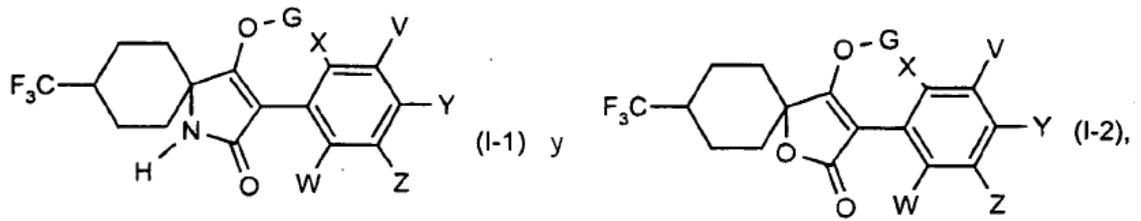
R^6 y R^7 representan independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alcoxi, alcoxialquilo respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno o ciano, fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso, o forman junto con el átomo de N al que están unidos un ciclo que contiene dado el caso oxígeno o azufre y

20 excepto el compuesto I-a-79 del documento EP-A-528156



25 Los compuestos de fórmula (I) también pueden estar presentes, en función del tipo de sustituyentes, como isómeros ópticos o mezclas isoméricas, en distinta composición, que dado el caso se pueden separar de distintas forma y manera. Tanto los isómeros puros como también las mezclas isoméricas, su preparación y uso así como los agentes que los contienen son objeto de la presente invención. A continuación, sin embargo, se habla siempre para simplificar de compuestos de fórmula (I), aunque se entiende tanto los compuestos puros como dado el caso también mezclas con distintas proporciones de compuestos isoméricos.

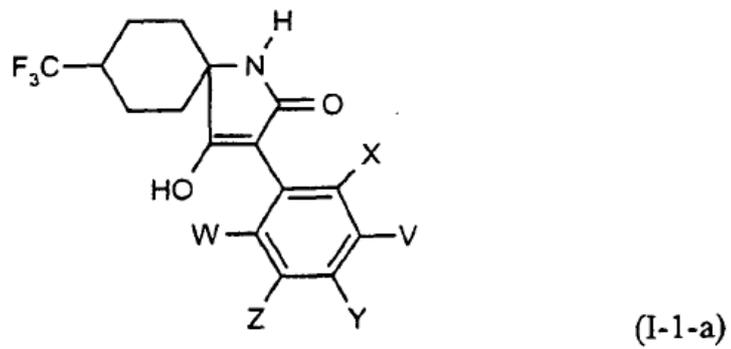
Incluyendo los significados de (1) a (2) del grupo Het resultan las siguientes estructuras principales (I-1) a (I-2):

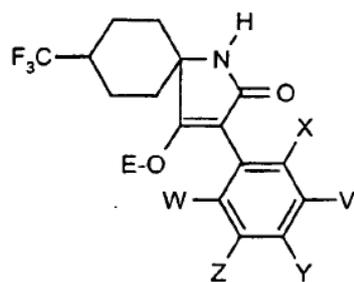


en las que

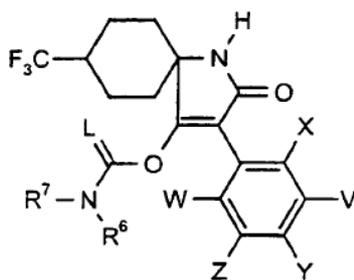
G, V, W, X, Y y Z tienen el significado dado anteriormente.

5 Includiendo los distintos significados de (a), (b), (c), (d), (e), (f) y (g) del grupo G resultan las siguientes estructuras principales (I-1-a) a (I-1-g), cuando Het representa el grupo (1),





(I-1-f)

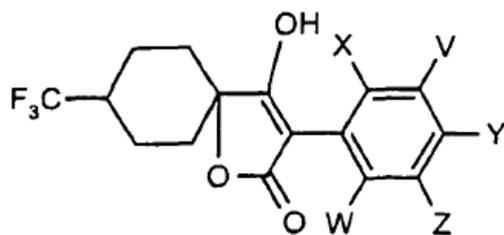


(I-1-g)

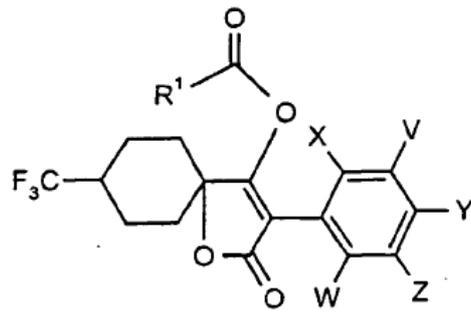
en las que

E, L, M, V, W, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ poseen los significados dados anteriormente.

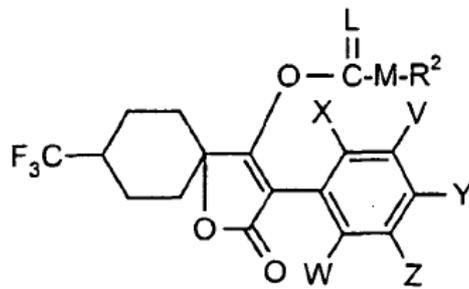
- 5 Incluyendo los distintos significados de (a), (b), (c), (d), (e), (f) y (g) del grupo G resultan las siguientes estructuras principales (I-2-a) a (I-2-g), cuando Het representa el grupo (2),



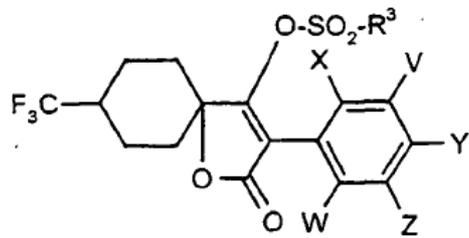
(I-2-a)



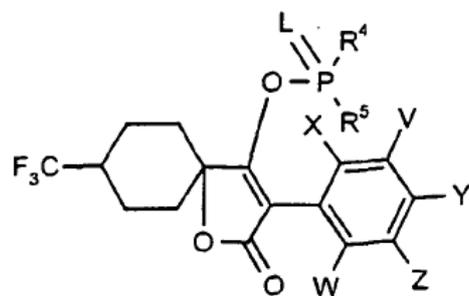
(I-2-b)



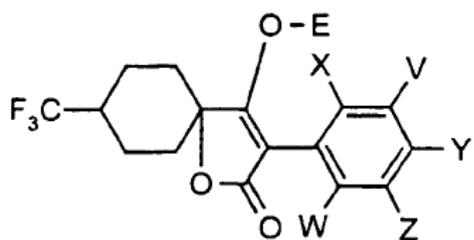
(I-2-c)



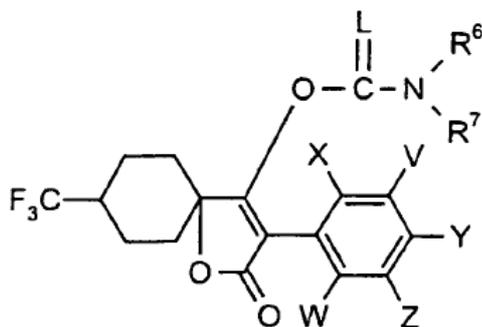
(I-2-d)



(I-2-e)



(I-2-f)



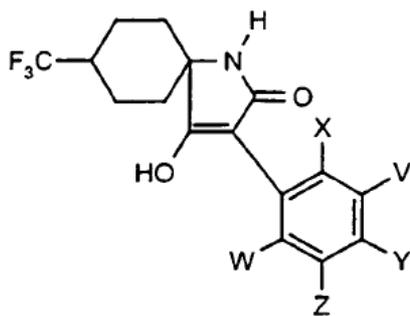
(I-2-g)

en las que

E, L, M, V, W, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ tienen el significado dado anteriormente.

5 Además se encontró que se obtienen los nuevos compuestos de fórmula (I) según los procedimientos descritos a continuación:

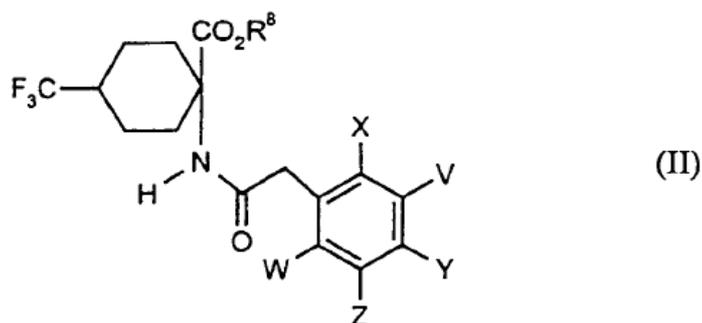
(A) se obtienen compuestos de fórmula (I-1-a)



(I-1-a)

en la que

10 V, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente,
si se condensan intramolecularmente compuestos de fórmula (II)



en la que

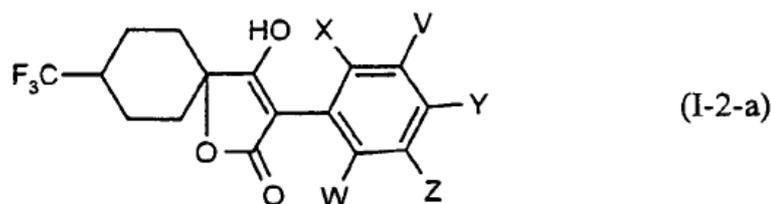
V, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente,

y

5 R^8 representa alquilo (preferiblemente alquilo C_1-C_6),

en presencia de un diluyente y en presencia de una base.

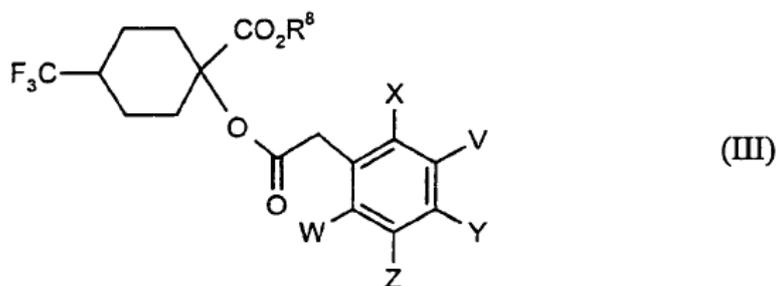
(B) Además se encontró que se obtienen compuestos de fórmula (I-2-a)



en la que

10 V, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente,

si se condensan intramolecularmente compuestos de fórmula (III)



en la que

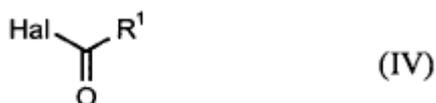
V, W, X, Y, Z y R^8 tienen los significados dados anteriormente,

15 en presencia de un diluyente y en presencia de una base.

Además se encontró que

(C) se obtienen los compuestos de fórmulas (I-1-b) a (I-2-b) mostradas anteriormente en las que R^1 , V, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente, si se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) mostradas anteriormente en las que V, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente, respectivamente

20 a) con compuestos de fórmula (IV)



en la que

R¹ tiene el significado dado anteriormente y

Hal representa halógeno (particularmente cloro o bromo)

o

5 β) con anhídridos de ácido carboxílico de fórmula (V)



en la que

R¹ tiene el significado dado anteriormente,

dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un captor de ácido;

10 (D) se obtienen los compuestos de fórmulas (I-1-c) a (I-2-c) mostradas anteriormente en las que R², V, W, M, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente y L representa oxígeno, si se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) mostradas anteriormente en las que V, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente, respectivamente

con ésteres de ácido clorofórmico o tioésteres de ácido clorofórmico de fórmula (VI)

15 R²-M-CO-Cl (VI)

en la que

R² y M tienen los significados dados anteriormente,

dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un captor de ácido;

20 (E) se obtienen compuestos de fórmulas (I-1-c) a (I-2-c) mostradas anteriormente en las que R², V, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente y L representa azufre, si se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) mostradas anteriormente en las que V, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente, respectivamente

con ésteres de ácido cloromonotiofórmico o ésteres de ácido cloroditiofórmico de fórmula (VII)



25 en la que

M y R² tienen los significados dados anteriormente,

dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un captor de ácido,

30 (F) se obtienen compuestos de fórmulas (I-1-d) a (I-2-d) mostradas anteriormente en las que R³, V, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente, si se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) mostradas anteriormente en las que V, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente, respectivamente

con cloruros de ácido sulfónico de fórmula (VIII)

R³-SO₂-Cl (VIII)

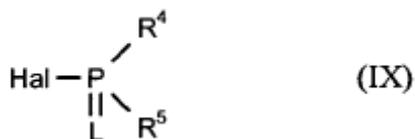
en la que

R³ tiene el significado anteriormente dado,

35 dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un captor de ácido,

(G) se obtienen compuestos de fórmulas (I-1-e) a (I-2-e) mostradas anteriormente en las que L, R⁴, R⁵, V, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente, si se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) mostradas anteriormente en las que V, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente, respectivamente

con compuestos de fósforo de fórmula (IX)



en la que

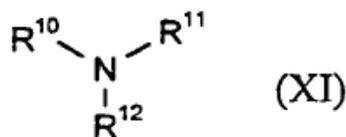
L, R⁴ y R⁵ tienen los significados dados anteriormente y

Hal representa halógeno (de forma particular cloro o bromo),

5 dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un captor de ácido,

(H) se obtienen compuestos de fórmulas (I-1-f) a (I-2-f) mostradas anteriormente en las que E, V, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente, si se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a), en las que V, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente, respectivamente

con compuestos metálicos o aminas de fórmulas (X) o (XI)



10

en las que

Me representa un metal mono- o divalente (preferiblemente un metal alcalino o alcalinotérreo como litio, sodio, potasio, magnesio o calcio),

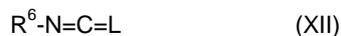
t representa el número 1 ó 2 y

15 R¹⁰, R¹¹, R¹² representan independientemente unos de otros hidrógeno o alquilo (preferiblemente alquilo C₁-C₈),

dado el caso en presencia de un diluyente,

(I) se obtienen compuestos de fórmulas (I-1-g) a (I-2-g) mostradas anteriormente en las que L, R⁶, R⁷, V, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente, si se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) mostradas anteriormente en las que V, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente, respectivamente

20 α) con isocianatos o isotiocianatos de fórmula (XII)

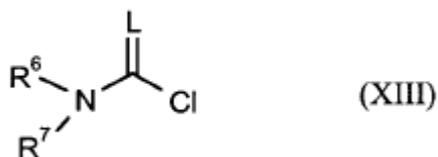


en la que

R⁶ y L tienen los significados dados anteriormente,

dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un catalizador o

25 β) con cloruros de ácido carbámico o cloruros de ácido tiocarbámico de fórmula (XIII)



en la que

L, R⁶ y R⁷ tienen los significados dados anteriormente,

dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un captor de ácido.

Además se encontró que los nuevos compuestos de fórmula (I) presentan una muy buena actividad como plaguicidas, preferiblemente como insecticidas, acaricidas y herbicidas, y además frecuentemente tienen muy buena tolerancia en plantas, especialmente en plantas de cultivo.

5 Los compuestos de acuerdo con la invención se definen en general mediante la fórmula (I). Los sustituyentes o intervalos preferidos de los restos citados en las fórmulas mencionadas anterior y posteriormente se ilustran a continuación:

V representa preferiblemente hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆,

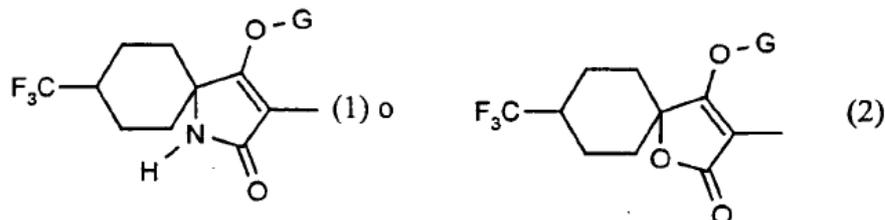
10 W representa preferiblemente hidrógeno, nitro, ciano, halógeno, alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆ o alquino C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆, halogenoalquilo C₁-C₄, halogenoalcoxi C₁-C₄, o fenilo, fenoxi, feniltio, fenilalcoxi C₁-C₄ o fenilalquil C₁-C₄-tio respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, halogenoalquilo C₁-C₄, halogenoalcoxi C₁-C₄, nitro o ciano,

15 X representa preferiblemente halógeno, alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆, halogenoalquilo C₁-C₄, halogenoalcoxi C₁-C₄, ciano, nitro o fenilo, fenoxi, feniltio, fenilalcoxi C₁-C₄ o fenilalquil C₁-C₄-tio respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, halogenoalquilo C₁-C₄, halogenoalcoxi C₁-C₄, nitro o ciano,

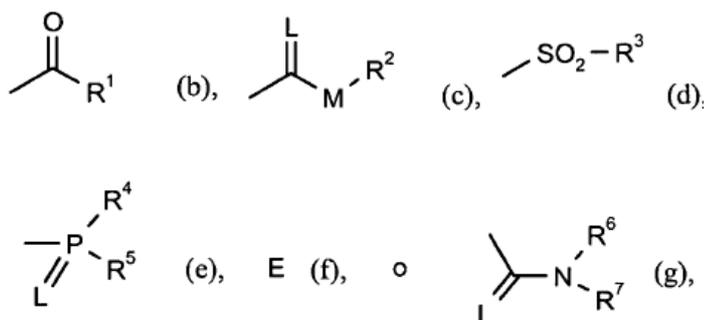
Y representa preferiblemente hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, halogenoalquilo C₁-C₄, halogenoalcoxi C₁-C₄, ciano o nitro,

20 Z representa preferiblemente hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, halogenoalquilo C₁-C₄, halogenoalcoxi C₁-C₄, hidroxilo, ciano, nitro o fenoxi, feniltio, tiazoliloxi, piridiloxi, pirimidiloxi, pirazoliloxi, fenilalquil C₁-C₄-oxi o fenilalquil C₁-C₄-tio respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, halogenoalquilo C₁-C₄, halogenoalcoxi C₁-C₄, nitro o ciano, o

Het representa preferiblemente uno de los grupos



G representa preferiblemente hidrógeno (a) o representa uno de los grupos



25

en los que

E representa un ión metálico o un ión amonio,

L representa oxígeno o azufre y

M representa oxígeno o azufre,

30 R¹ representa preferiblemente alquilo C₁-C₂₀, alqueno C₂-C₂₀, alcoxi C₁-C₈-alquilo C₁-C₈, alquil C₁-C₈-tio-alquilo C₁-C₈ o poli-alcoxi C₁-C₈-alquilo C₁-C₈ respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno o ciano, o cicloalquilo C₃-C₈ sustituido dado el caso con halógeno, alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆, en el que dado el caso uno o dos grupos metileno no directamente adyacentes están reemplazados por oxígeno y/o azufre,

35 fenilo sustituido dado el caso con halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, halogenoalquilo C₁-C₆, halogenoalcoxi C₁-C₆, alquil C₁-C₆-tio o alquil C₁-C₆-sulfonilo,

fenil-alquilo C₁-C₆ sustituido dado el caso con halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, halogenoalquilo C₁-C₆ o halogenoalcoxi C₁-C₆,

hetarilo de 5 ó 6 miembros con uno o dos heteroátomos del grupo de oxígeno, azufre y nitrógeno sustituido dado el caso con halógeno o alquilo C₁-C₆,

fenoxi-alquilo C₁-C₆ sustituido dado el caso con halógeno o alquilo C₁-C₆ o

5 hetariloxi-alquilo C₁-C₆ de 5 ó 6 miembros con uno o dos heteroátomos del grupo de oxígeno, azufre y nitrógeno sustituido dado el caso con halógeno, amino o alquilo C₁-C₆,

R² representa preferiblemente alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₂₀, alcoxi C₁-C₈-alquilo C₂-C₈ o poli-alcoxi C₁-C₈-alquilo C₂-C₈ respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno o ciano,

cicloalquilo C₃-C₈ sustituido dado el caso con halógeno, alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆ o

10 fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, halogenoalquilo C₁-C₆ o halogenoalcoxi C₁-C₆,

R³ representa preferiblemente alquilo C₁-C₈ sustituido dado el caso con halógeno o fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, halogenoalquilo C₁-C₄, halogenoalcoxi C₁-C₄, ciano o nitro,

15 R⁴ y R⁵ representan preferiblemente independientemente uno de otro alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, alquil C₁-C₈-amino, di-(alquil C₁-C₈)amino, alquil C₁-C₈-tio o alquenil C₃-C₈-tio, respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno, o fenilo, fenoxi o feniltio respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno, nitro, ciano, alcoxi C₁-C₄, halogenoalcoxi C₁-C₄, alquil C₁-C₄-tio, halogenoalquil C₁-C₄-tio, alquilo C₁-C₄ o halogenoalquilo C₁-C₄,

20 R⁶ y R⁷ representan independientemente uno de otro preferiblemente hidrógeno, alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₈, alcoxi C₁-C₈, alquenilo C₃-C₈ o alcoxi C₁-C₈-alquilo C₂-C₈ respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno o ciano, fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno, alquilo C₁-C₈, halogenoalquilo C₁-C₈ o alcoxi C₁-C₈, o juntos representan un resto alquileo C₃-C₆ sustituido dado el caso con alquilo C₁-C₆, en el que está reemplazado dado el caso un grupo metileno por oxígeno o azufre.

V representa con especial preferencia hidrógeno, flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄,

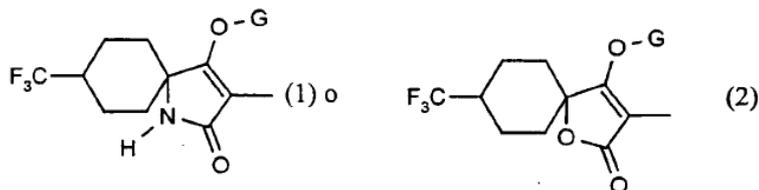
25 W representa con especial preferencia hidrógeno, flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, halogenoalquilo C₁-C₂, halogenoalcoxi C₁-C₂,

X representa con especial preferencia flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, halogenoalquilo C₁-C₂, halogenoalcoxi C₁-C₂, ciano o nitro,

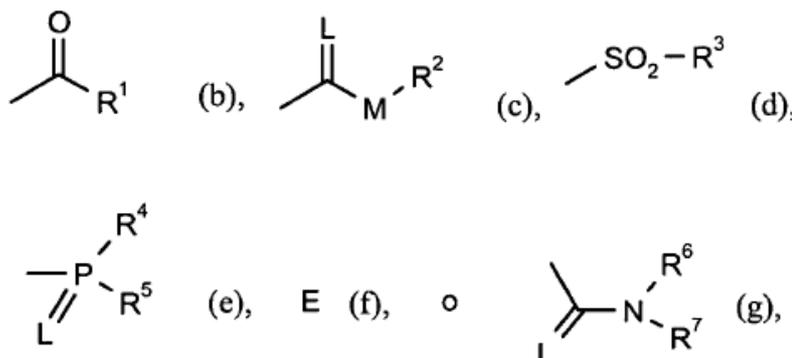
Y representa con especial preferencia hidrógeno, flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, halogenoalquilo C₁-C₂, halogenoalcoxi C₁-C₂, ciano o nitro,

30 Z representa con especial preferencia hidrógeno, flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, halogenoalquilo C₁-C₂, halogenoalcoxi C₁-C₂, hidroxilo, ciano, nitro o fenoxi o benciloxi respectivamente sustituidos dado el caso con flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, halogenoalquilo C₁-C₂, halogenoalcoxi C₁-C₂, nitro o ciano,

Het representa con especial preferencia uno de los grupos



G representa con especial preferencia hidrógeno (a) o representa uno de los grupos



en los que

E representa un ión metálico o un ión amonio,

L representa oxígeno o azufre y

M representa oxígeno o azufre,

5 R¹ representa con especial preferencia alquilo C₁-C₁₆, alquenilo C₂-C₁₆, alcoxi C₁-C₆-alquilo C₁-C₆, alquil C₁-C₆-tio-alquilo C₁-C₆ o poli-alcoxi C₁-C₆-alquilo C₁-C₆ respectivamente sustituidos dado el caso con flúor o cloro, o cicloalquilo C₃-C₇ sustituido dado el caso con flúor, cloro, alquilo C₁-C₅ o alcoxi C₁-C₅, en el que dado el caso uno o dos grupos metileno no directamente adyacentes están reemplazados por oxígeno y/o azufre,

10 fenilo sustituido dado el caso con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, halogenoalquilo C₁-C₃, halogenoalcoxi C₁-C₃, alquil C₁-C₄-tio o alquil C₁-C₄-sulfonilo,

fenil-alquilo C₁-C₄ sustituido dado el caso con flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, halogenoalquilo C₁-C₃ o halogenoalcoxi C₁-C₃,

pirazolilo, tiazolilo, piridilo, pirimidilo, furanilo o tienilo respectivamente sustituidos dado el caso con flúor, cloro, bromo o alquilo C₁-C₄,

15 fenoxi-alquilo C₁-C₅ sustituido dado el caso con flúor, cloro, bromo o alquilo C₁-C₄,

piridiloxi-alquilo C₁-C₅, pirimidiloxi-alquilo C₁-C₅ o tiazoliloxi-alquilo C₁-C₅ respectivamente sustituidos dado el caso con flúor, cloro, bromo, amino o alquilo C₁-C₄,

R² representa con especial preferencia alquilo C₁-C₁₆, alquenilo C₂-C₁₆, alcoxi C₁-C₆-alquilo C₂-C₆ o poli-alcoxi C₁-C₆-alquilo C₂-C₆ respectivamente sustituidos dado el caso con flúor o cloro,

20 cicloalquilo C₃-C₇ sustituido dado el caso con flúor, cloro, alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄ o

fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₃, halogenoalquilo C₁-C₃ o halogenoalcoxi C₁-C₃,

25 R³ representa con especial preferencia alquilo C₁-C₆ sustituido dado el caso con flúor o cloro o fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso con flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, halogenoalcoxi C₁-C₂, halogenoalquilo C₁-C₂, ciano o nitro,

R⁴ y R⁵ representan con especial preferencia independientemente uno de otro alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, alquil C₁-C₆-amino, di-(alquil C₁-C₆)amino, alquil C₁-C₆-tio o alquenil C₃-C₄-tio, respectivamente sustituidos dado el caso con flúor o cloro, o fenilo, fenoxi o feniltio respectivamente sustituidos dado el caso con flúor, cloro, bromo, nitro, ciano, alcoxi C₁-C₃, halogenoalcoxi C₁-C₃, alquil C₁-C₃-tio, halogenoalquil C₁-C₃-tio, alquilo C₁-C₃ o halogenoalquilo C₁-C₃,

30 R⁶ y R⁷ representan con especial preferencia independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, alcoxi C₁-C₆, alquenilo C₃-C₆ o alcoxi C₁-C₆-alquilo C₂-C₆ respectivamente sustituidos dado el caso con flúor o cloro, fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso con flúor, cloro, bromo, halogenoalquilo C₁-C₅, alquilo C₁-C₅ o alcoxi C₁-C₅, o juntos representan un resto alquileno C₃-C₆ sustituido dado el caso con alquilo C₁-C₄, en el que está reemplazado dado el caso un grupo metileno por oxígeno o azufre.

35 V representa con muy especial preferencia hidrógeno, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, metoxi o etoxi,

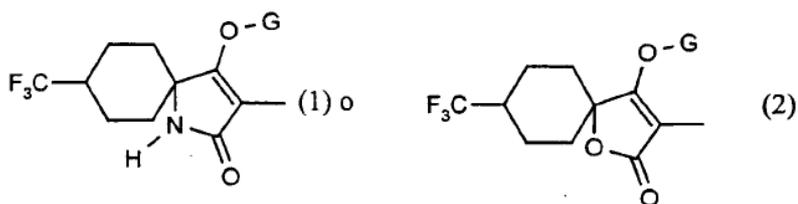
W representa con muy especial preferencia hidrógeno, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, propilo, metoxi o etoxi,

X representa con muy especial preferencia flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, propilo, iso-propilo, metoxi, etoxi, propoxi, iso-propoxi, trifluorometilo, trifluorometoxi, difluorometoxi o ciano,

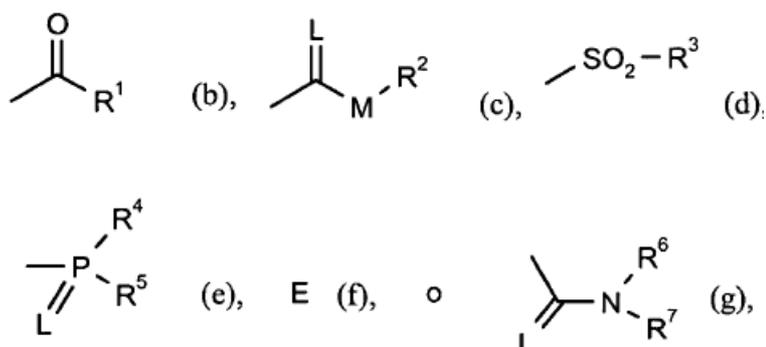
40 Y representa con muy especial preferencia hidrógeno, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, propilo, iso-propilo, terc-butilo, metoxi, etoxi, propoxi, iso-propoxi, trifluorometilo, trifluorometoxi, difluorometoxi, ciano o nitro,

Z representa con muy especial preferencia hidrógeno, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, propilo, iso-propilo, terc-butilo, metoxi, etoxi, propoxi, iso-propoxi, trifluorometilo, trifluorometoxi, difluorometoxi, ciano o nitro,

Het representa con muy especial preferencia uno de los grupos



45 G representa con muy especial preferencia hidrógeno (a) o uno de los grupos



en los que

5 E representa un ión metálico o un ión amonio,

L representa oxígeno o azufre y

M representa oxígeno o azufre,

10 R^1 representa con muy especial preferencia alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{14}$, alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{14}$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, alquil $\text{C}_1\text{-C}_4$ -tio-alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, polialcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ respectivamente sustituidos dado el caso con flúor o cloro, o cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_6$ sustituido dado el caso con flúor, cloro, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, terc-butilo, metoxi, etoxi, n-propoxi o iso-propoxi, en el que están reemplazados dado el caso uno o dos grupos metileno no directamente adyacentes por oxígeno y/o azufre,

fenilo sustituido dado el caso con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, metoxi, etoxi, trifluorometilo, trifluorometoxi, metilito, etilitio, metilsulfonilo o etilsulfonilo,

15 bencilo sustituido dado el caso con flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, metoxi, etoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi,

furano, tienilo o piridilo respectivamente sustituidos dado el caso con flúor, cloro, bromo, metilo o etilo,

fenoxialquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ sustituido dado el caso con flúor, cloro, metilo o etilo o

20 piridilialquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, pirimidilialquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ o tiazolilialquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ respectivamente sustituidos dado el caso con flúor, cloro, amino, metilo o etilo.

R^2 representa con muy especial preferencia alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{14}$, alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{14}$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquilo $\text{C}_2\text{-C}_6$ o polialcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquilo $\text{C}_2\text{-C}_6$, respectivamente sustituidos dado el caso con flúor o cloro.

cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_6$ sustituido dado el caso con flúor, cloro, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo o metoxi,

25 o fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso con flúor, cloro, ciano, nitro, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, metoxi, etoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi.

R^3 representa con muy especial preferencia metilo, etilo, propilo, iso-propilo, butilo, t-butilo respectivamente sustituidos dado el caso con flúor o cloro, o fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso con flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, iso-propilo, terc-butilo, metoxi, etoxi, iso-propoxi, trifluorometilo, trifluorometoxi, ciano o nitro.

30 R^4 y R^5 representan con muy especial preferencia independientemente uno de otro alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$, alquil $\text{C}_1\text{-C}_4$ -amino, di(alquil $\text{C}_1\text{-C}_4$)-amino o alquil $\text{C}_1\text{-C}_4$ -tio respectivamente sustituidos dado el caso con flúor o cloro, o fenilo, fenoxi o fenilitio respectivamente sustituidos dado el caso con flúor, cloro, bromo, nitro, ciano, metilo, metoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi.

35 R^6 y R^7 representan con muy especial preferencia independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_6$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$, alqueno $\text{C}_3\text{-C}_4$ o alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquilo $\text{C}_2\text{-C}_4$ respectivamente sustituidos dado el caso con flúor o cloro, fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso con flúor, cloro, bromo, metilo, metoxi o trifluorometilo, o juntos representan un resto alqueno $\text{C}_5\text{-C}_6$ dado el caso sustituido con metilo o etilo, en el que está reemplazado dado el caso un grupo metileno por oxígeno o azufre.

40 Las definiciones o ilustraciones de restos generales o de intervalos preferidos anteriormente citados pueden combinarse discrecionalmente entre sí, también pues entre los intervalos e intervalos preferidos respectivos. Son válidas para los productos finales así como para los productos de partida e intermedios correspondientes.

Se prefieren de acuerdo con la invención los compuestos de fórmula (I) en los que se presenta una combinación de los significados citados anteriormente como preferidos (preferiblemente).

Son especialmente preferidos de acuerdo con la invención los compuestos de fórmula (I) en los que se presenta una combinación de los significados citados anteriormente como especialmente preferidos.

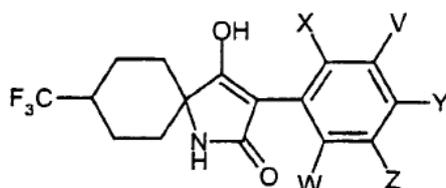
Se prefieren muy especialmente de acuerdo con la invención los compuestos de fórmula (I) en los que se presenta una combinación de los significados citados anteriormente como muy especialmente preferidos.

- 5 Los restos hidrocarburo saturados o insaturados como alquilo o alqueniilo pueden ser, también en compuestos con heteroátomos como, por ejemplo, en alcoxi, en tanto sea posible, respectivamente de cadena lineal o ramificada.

Los restos sustituidos dado el caso pueden estar sustituidos una o varias veces, pudiendo ser iguales o distintos los sustituyentes en las sustituciones múltiples.

- 10 De forma particular se citan además de los compuestos citados en los ejemplos de preparación los siguientes compuestos de fórmula (I-1-a):

Tabla I



(I-1-a)

V	X	W	Y	Z
H	Br	H	Cl	H
H	Cl	H	Br	H
H	Cl	H	Cl	H
H	Cl	H	F	H
H	F	H	Cl	H
H	Cl	H	OCH ₃	H
H	Cl	H	CH ₃	H
H	OCH ₃	H	Cl	H
H	OCH ₃	H	OCH ₃	H
H	CH ₃	H	Cl	H
H	CH ₃	H	F	H
H	CH ₃	H	OCH ₃	H

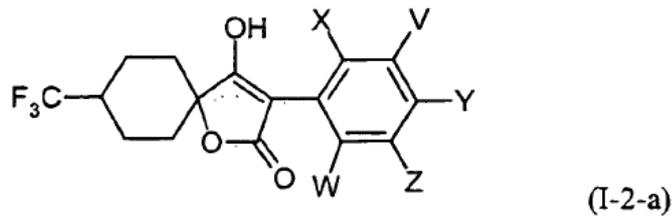
ES 2 368 133 T3

V	X	W	Y	Z
H	CH ₃	H	t-C ₄ H ₉	H
H	CH ₃	H	CH ₃	H
H	Cl	Cl	H	H
H	Cl	F	H	H
H	Cl	OCH ₃	H	H
H	Cl	CH ₃	H	H
H	Cl	OC ₂ H ₅	H	H
H	OCH ₃	OCH ₃	H	H
H	CH ₃	CH ₃	H	H
H	Br	CH ₃	Br	H
H	Cl	Cl	CH ₃	H
H	CH ₃	Br	CH ₃	H
H	CH ₃	Cl	CH ₃	H
H	CH ₃	OCHF ₂	CH ₃	H
H	CH ₃	OCH ₂ CF ₃	CH ₃	H
H	CH ₃	OC ₂ H ₅	CH ₃	H
H	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	H
H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H
H	Br	Br	CH ₃	H
H	Cl	Cl	CH ₃	H
H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Br	H
H	CH ₃	CH ₃	Br	H
H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H
H	Br	Cl	CH ₃	H
H	Br	CH ₃	Cl	H
H	Cl	CH ₃	Br	H
H	C ₂ H ₅	Br	CH ₃	H
H	CH ₃	O-C ₃ H ₇	CH ₃	H
H	CH ₃	CH ₃	Cl	H
H	Cl	H	Cl	Cl
H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃
H	CH ₃	H	Cl	CH ₃
H	Br	H	Cl	CH ₃
H	Br	H	CH ₃	CH ₃
H	Cl	H	Br	CH ₃
H	Cl	H	Cl	CH ₃
H	CH ₃	H	Br	CH ₃
H	Cl	H	Cl	F
H	Cl	H	CH ₃	Cl
H	CH ₃	H	H	H
H	Cl	H	H	H
V	X	W	Y	Z
H	Br	H	H	H
H	CF ₃	H	H	H
H	OCH ₃	H	H	H
H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃
H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	F
H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl

V	X	W	Y	Z
H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Br
H	CH ₃	CH ₃	H	Cl
H	CH ₃	CH ₃	H	Br
H	Cl	Cl	H	Br
CH ₃				

Particularmente son de citar además de los compuestos citados en los ejemplos de preparación los siguientes compuestos de fórmula (I-2-a):

Tabla 2



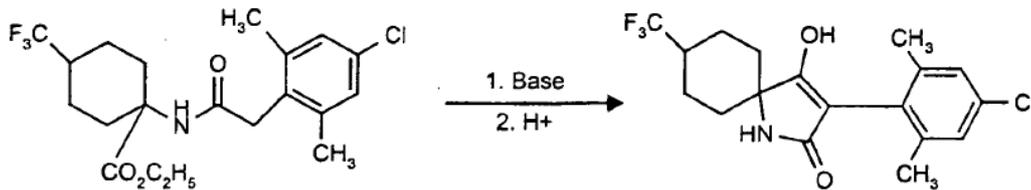
5

en la que

V, W, X, Y y Z que tienen los significados dados en la tabla 1.

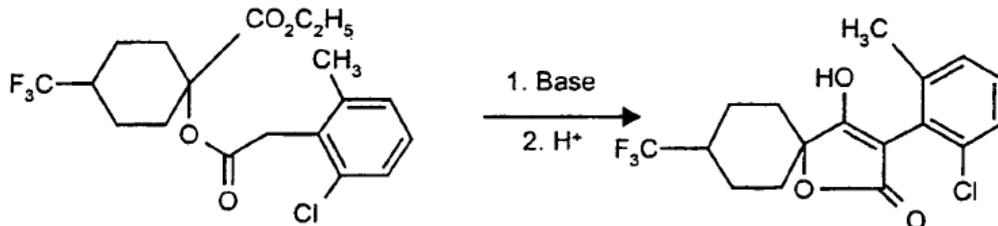
Si se usa según el procedimiento (A) éster etílico de ácido N-[(4-cloro-2,6-dimetil)-fenilacetil]-1-amino-4-trifluorometil-ciclohexanocarboxílico como sustancia de partida, entonces el desarrollo del procedimiento de acuerdo con la invención puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:

10

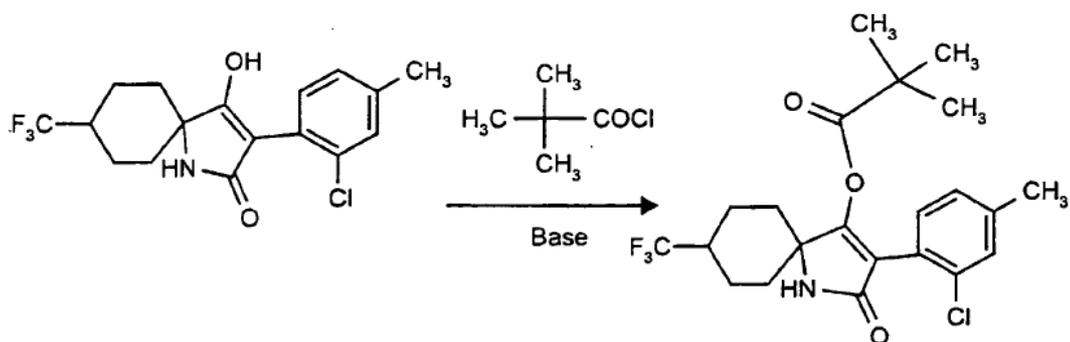


Si se usa según el procedimiento (B) éster etílico de ácido O-[(2-cloro-6-metil)-fenilacetil]-1-hidroxi-4-trifluorometil-ciclohexanocarboxílico, entonces el desarrollo del procedimiento de acuerdo con la invención puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:

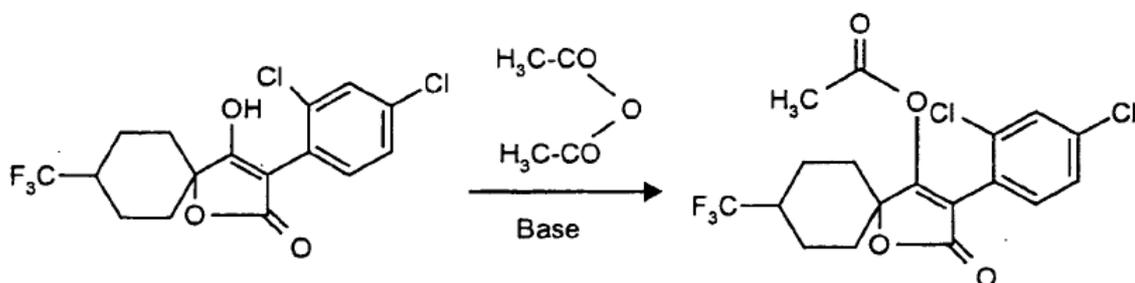
15



Si se usa según el procedimiento (Ca) 3-[(2-cloro-4-metil)-fenil]-5,5-(3-trifluorometil-pentametilendiil)-pirrolidin-2,4-diona y cloruro de pivaloilo como sustancias de partida, entonces el desarrollo del procedimiento de acuerdo con la invención puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:

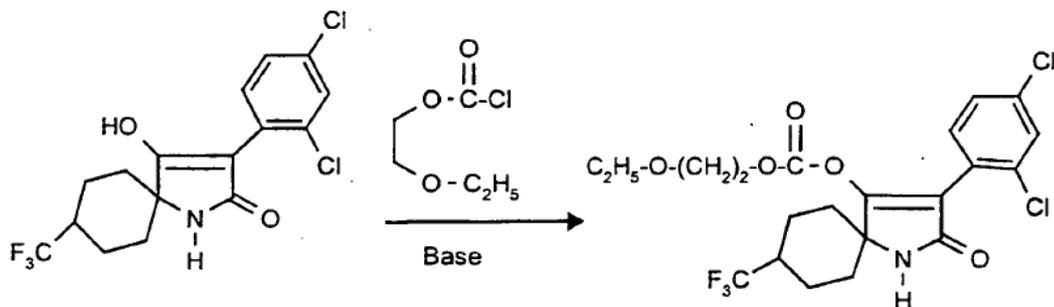


Si se usa según el procedimiento (C) (variante β) 3-[(2,4-dicloro)-fenil]-4-hidroxi-5,5-(3-trifluorometil-pentaetilendiil)- Δ^3 -dihidrofurano-2-ona y anhídrido acético como compuestos de partida, entonces el desarrollo del procedimiento de acuerdo con la invención puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:

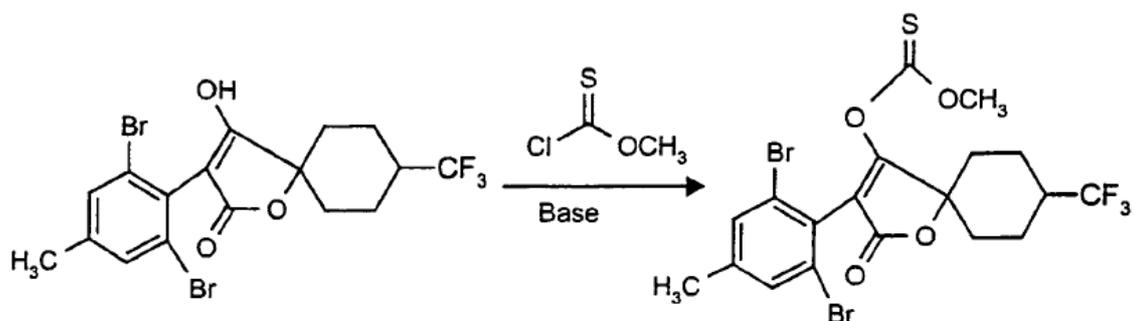


5

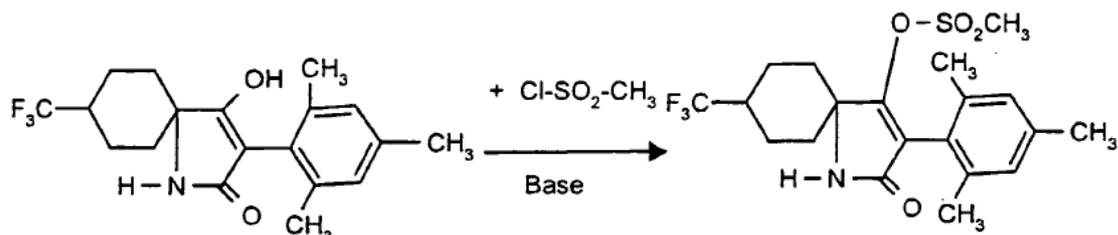
Si se usa según el procedimiento (D) 8-[(2,4-dicloro)-fenil]-5,5-(3-trifluorometilpentametilendiil)-pirrolidin-2,4-diona y éster etoxietílico de ácido clorofórmico como compuestos de partida, entonces el desarrollo del procedimiento de acuerdo con la invención puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:



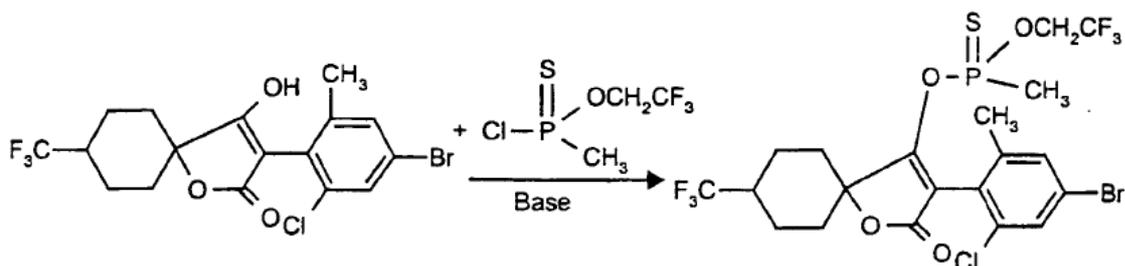
10 Si se usa según el procedimiento (E) 3-[(2,6-dibromo-4-metil)-fenil]-4-hidroxi-5,5-(3-trifluorometil-pentametilendiil)- Δ^3 -dihidrofurano-2-ona y éster metílico de ácido cloromonotiofórmico como productos de partida, entonces el desarrollo de la reacción puede reproducirse como sigue:



15 Si se usa según el procedimiento (F) 2-[(2,4,6-trimetil)-fenil]-5,5-(3-trifluorometil-pentametilendiil)-pirrolidin-2,4-diona y cloruro de ácido metanosulfónico como productos de partida, entonces el desarrollo de la reacción puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:

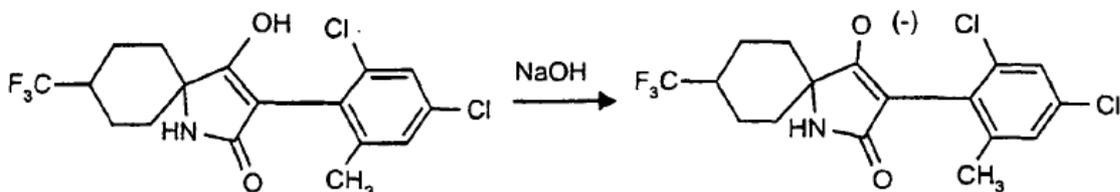


5 Si se usa según el procedimiento (G) 2-[(4-bromo-2-cloro-6-metil)-fenil]-4-hidroxi-5,5-(3-trifluorometil-pentametildiil)- Δ^3 -dihidrofurano-2-ona y éster (2,2,2-trifluoroetílico) de cloruro de ácido metanotio-fosónico como productos de partida, entonces el desarrollo de la reacción puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:

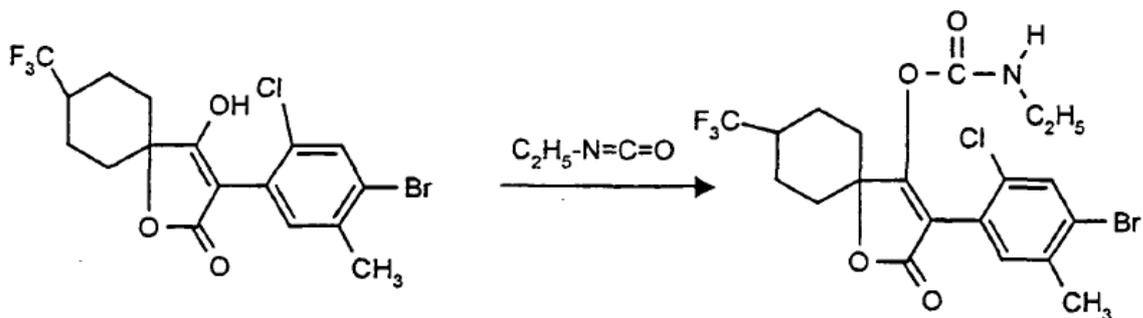


Si se usa según el procedimiento (H) 3-[(2,4-dicloro-6-metilfenil)-5,5-(3-trifluorometil-pentametildiil)-pirrolidin-2,4-diona y NaOH como componentes, entonces el desarrollo del procedimiento de acuerdo con la invención puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:

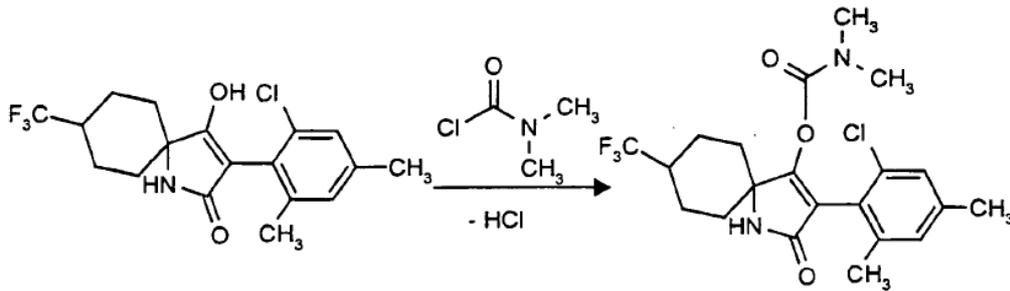
Na(+)



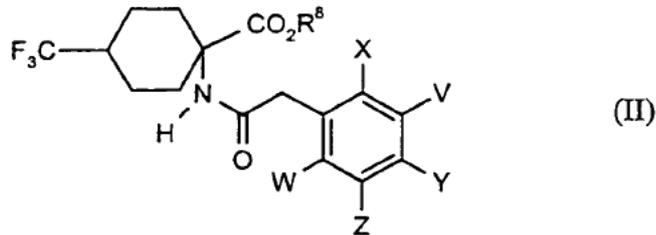
10 Si se usa según el procedimiento (I) (variante α) 3-[(2-cloro-4-bromo-5-metil)-fenil]-4-hidroxi-5,5-(3-trifluorometil-pentametildiil)- Δ^3 -dihidrofurano-2-ona e isocianato de etilo como productos de partida, entonces el desarrollo de la reacción puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:



15 Si se usa según el procedimiento (I) (variante β) 3-[(2-cloro)-4,6-dimetil-fenil]-5,5-(3-trifluorometil-pentametildiil)-pirrolidin-2,4-diona y cloruro de ácido dimetilcarbámico como productos de partida, entonces el desarrollo de la reacción puede reproducirse mediante el siguiente esquema:

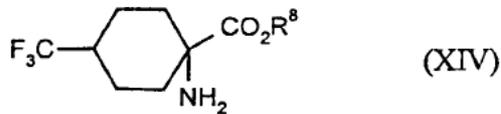


Los compuestos de fórmula (II) necesarios como sustancias de partida en el procedimiento (A) de acuerdo con la invención

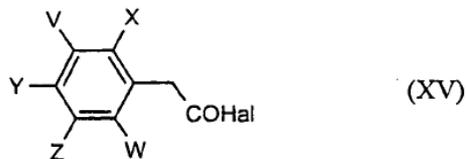


- 5 en la que
 V, W, X, Y, Z y R⁸ tienen los significados dados anteriormente,
 son nuevos.

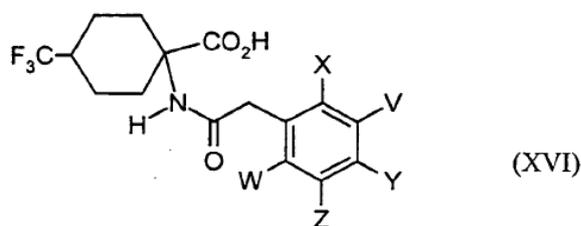
Se obtienen los ésteres de acilaminoácido de fórmula (II), por ejemplo, si se acilan derivados de aminoácido de fórmula (XVI)



- 10 en la que
 R⁸ tiene el significado dado anteriormente,
 con halogenuros de ácido fenilacético sustituidos de fórmula (XV)



- 15 en la que
 V, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente y
 Hal representa cloro o bromo,
 (Chem. Reviews 52, 237-416 (1953); Bhattacharya, Indian J. Chem. 6, 341-5, 1968)
 o si se esterifican acilaminoácidos de fórmula (XVI)

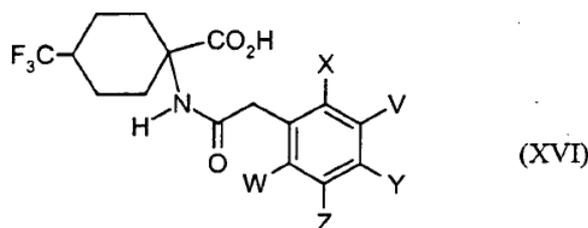


en la que

V, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente,

(Chem. Ind. (Londres) 1568 (1968)).

Los compuestos de fórmula (XVI)



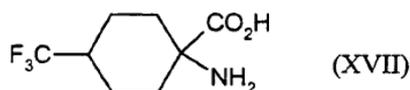
5

en la que

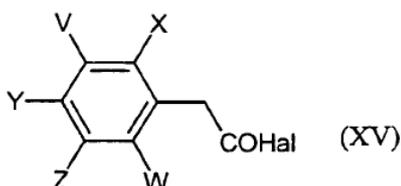
V, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente,

son nuevos.

10 Se obtienen los compuestos de fórmula (XVI), por ejemplo, si se acila ácido 1-amino-4-trifluorometil-ciclohexanocarboxílico de fórmula (XVII)



con halogenuros de ácido fenilacético sustituidos de fórmula (XV)



en la que

15 V, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente y

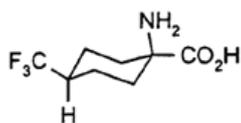
Hal representa cloro o bromo,

según Schotten-Baumann (Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlín 1977, página 505).

Los compuestos de fórmula (XV) son conocidos y se pueden preparar según los procedimientos conocidos de las publicaciones citadas al principio.

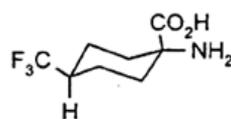
20 Los compuestos de fórmula (XIV) y (XVII) son nuevos y se pueden preparar según procedimientos conocidos (véase, por ejemplo, Compagnon, Ann. Chim. (Paris) [14] 5, páginas 11-22, 23-27 (1970), L. Munday, J. Chem. Soc. 4372 (1961); J.T. Eward, C. Jitrangeri, Can. J. Chem. 53, 3339 (1975).

25 El ácido 1-amino-4-trifluorometil-ciclohexano-carboxílico (XVII) se obtiene en general según la síntesis de Bucherer-Bergs o según la síntesis de Strecker y se genera a este respecto en distintas formas isoméricas. Se obtiene así en las condiciones de la síntesis de Buclierer-Bergs sobre todo el isómero (en lo sucesivo por motivos de simplicidad designado como β) en el que el grupo trifluorometilo y el grupo carboxilo se encuentran en posición ecuatorial, mientras que en las condiciones de la síntesis de Strecker se genera sobre todo el isómero (en lo sucesivo por motivos de simplicidad designado como α), en el que el grupo amino y el grupo trifluorometilo se encuentran en posición ecuatorial.



Síntesis de Bucherer-Bergs

(isómero β)

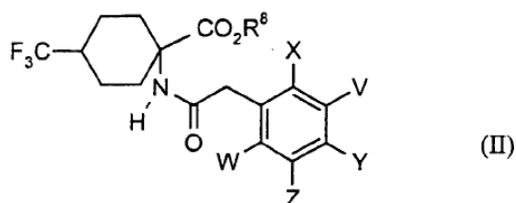


Síntesis de Strecker

(isómero α)

(L. Munday, J. Chem. Soc. 4372 (1961)). J.T. Eward, C. Jitrangeri, Can. J. Chem. 53, 3339 (1975).

Además se pueden preparar las sustancias de partida de fórmula (II) usadas en el procedimiento (A) anterior



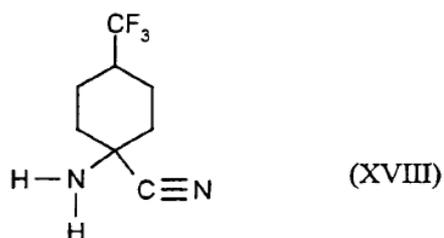
(II)

5

en la que

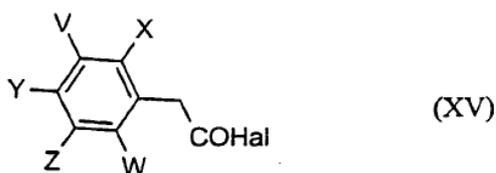
V, W, X, Y, Z y R⁸ tienen los significados dados anteriormente,

si se hace reaccionar el nitrilo del ácido 1-amino-4-trifluorometil-ciclohexano-carboxílico de fórmula (XVIII)



(XVIII)

10 con halogenuros de ácido fenilacético sustituidos de fórmula (XV)

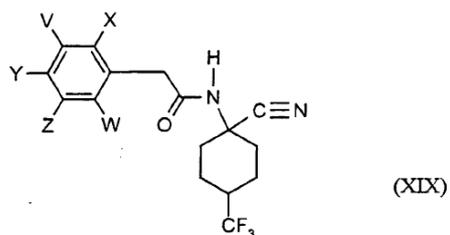


(XV)

en la que

V, W, X, Y, Z y Hal tienen los significados dados anteriormente,

dando compuestos de fórmula (XIX)



(XIX)

15

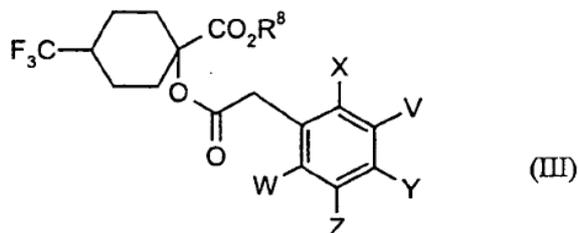
en la que

V, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente,

y estos se someten a continuación a una alcoholisis ácida.

Los compuestos de fórmula (XIX) son igualmente nuevos. Los compuestos de fórmula (XVIII) son igualmente nuevos.

Los compuestos de fórmula (III) necesarios como sustancias de partida en el procedimiento (B) de acuerdo con la invención

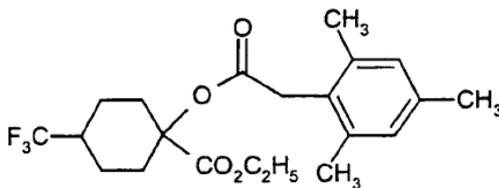


5

en la que

V, W, X, Y, Z y R⁸ tienen los significados dados anteriormente son nuevos.

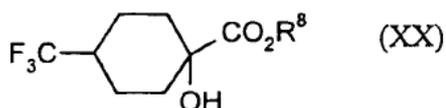
Con excepción del compuesto siguiente



10

Estos se pueden preparar de forma sencilla según procedimientos en principio conocidos.

Se obtienen los compuestos de fórmula (III), por ejemplo, si se acilan ésteres de ácido 1-hidroxi-4-trifluorometil-ciclohexano-carboxílico de fórmula (XX)

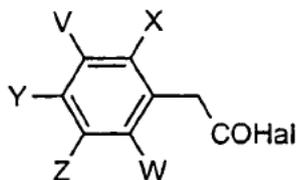


15

en la que

R⁸ tiene el significado dado anteriormente,

con halogenuros de ácido fenilacético sustituidos de fórmula (XV)



en la que

20 V, W, X, Y, Z y Hal tienen los significados dados anteriormente,

(Chem. Reviews 52, 237-416 (1953)).

25 Los ésteres de ácido 1-hidroxi-4-trifluorometil-ciclohexil-carboxílico de fórmula (XX) son parcialmente nuevos. Estos se obtienen, por ejemplo, alcoholizando nitrilos de ácido 1-hidroxi-4-trifluorometilciclohexano-carboxílico en presencia de ácidos, por ejemplo, según Pinner (véase los ejemplos de preparación). La cian hidrina se obtiene, por ejemplo, mediante reacción de 4-trifluorometil-ciclohexano-1-ona con ácido prúsico.

30 Los halogenuros de ácido de fórmula (IV), anhídridos de ácido carboxílico de fórmula (V), ésteres de ácido clorofórmico o tioésteres de ácido clorofórmico de fórmula (VI), ésteres de ácido cloromonotiofórmico o ésteres de ácido cloroditiofórmico de fórmula (VII), cloruros de ácido sulfónico de fórmula (VIII), compuestos de fósforo de fórmula (IX) e hidróxidos de metal, alcóxidos de metal o aminas de fórmula (X) y (XI) e isocianatos de fórmula (XII) y cloruros de ácido carbámico de fórmula (XIII) necesarios además como sustancias de partida para la realización de

los procedimientos (C), (D), (E), (F), (G), (H) y (J) de acuerdo con la invención son compuestos por lo general conocidos de la química orgánica o inorgánica.

Los compuestos de fórmula (XV) son además conocidos de las solicitudes de patentes citadas al comienzo y/o se pueden preparar según procedimientos ahí indicados.

- 5 El procedimiento (A) se caracteriza porque se someten a una condensación intramolecular compuestos de fórmula (II), en la que V, W, X, Y, Z y R⁵ tienen los significados dados anteriormente, en presencia de un diluyente y en presencia de una base.

10 Como diluyentes, se pueden usar en el procedimiento (A) de acuerdo con la invención todos los disolventes orgánicos inertes frente a los participantes en la reacción. Son de utilidad preferiblemente hidrocarburos como tolueno y xileno, además de éteres como dibutiléter, tetrahidrofurano, dioxano, glicoldimetiléter y diglicoldimetiléter, además de disolventes polares como dimetilsulfóxido, sulfolano, dimetilformamida y N-metilpirrolidona, así como alcoholes como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, *terc*-butanol.

15 Como base (agente de desprotonación) se pueden usar en la realización del procedimiento (A) de acuerdo con la invención todos los aceptores de protones habituales. Son de utilidad preferiblemente óxidos, hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, óxido de magnesio, óxido de calcio, carbonato de sodio, carbonato de potasio y carbonato de calcio, que también se pueden usar en presencia de catalizadores de transferencia de fase como, por ejemplo, cloruro de trietilbencilamonio, bromuro de tetrabutilamonio, Adogen 464 (= cloruro de metiltrialquil (C₈-C₁₀)amonio) o TDA 1 (= tris-(metoxietoxietil)-amina). Además se pueden usar metales alcalinos como sodio o potasio. Además son de utilidad amidas e hidruros de metales alcalinos y alcalinotérreos, como amida sódica, hidruro de sodio e hidruro de calcio, y además también alcoholatos de metales alcalinos, como metilato de sodio, etilato de sodio y *terc*-butilato de potasio.

La temperatura de reacción puede variar en la realización del procedimiento (A) de acuerdo con la invención dentro de un amplio intervalo. En general se trabaja a temperaturas entre -75° C y 200° C, preferiblemente entre -50° C y 150° C.

- 25 El procedimiento (A) de acuerdo con la invención se lleva a cabo en general a presión normal.

En la realización del procedimiento (A) de acuerdo con la invención se usa los componentes de reacción de fórmula (II) y la base desprotonante en general en cantidades de equimolares a aproximadamente el doble de las equimolares. Sin embargo, también es posible usar uno u otro componente en un gran exceso (de hasta 3 mol).

- 30 El procedimiento (B) se caracteriza porque se condensa intramolecularmente compuestos de fórmula (II), en la que V, W, X, Y, Z y R⁵ tienen los significados dados anteriormente, en presencia de un diluyente y en presencia de una base.

35 Como diluyentes, se pueden usar en el procedimiento (B) de acuerdo con la invención todos los disolventes orgánicos inertes frente a los participantes en la reacción. Son de utilidad preferiblemente hidrocarburos como tolueno y xileno, además de éteres como dibutiléter, tetrahidrofurano, dioxano, glicoldimetiléter y diglicoldimetiléter, además de disolventes polares como dimetilsulfóxido, sulfolano, dimetilformamida y N-metilpirrolidona. Además se pueden usar alcoholes como metanol, etanol, propanol, iso-propanol, butanol, isobutanol y *terc*-butanol.

40 Como base (agente de desprotonación) se pueden usar en la realización del procedimiento (B) de acuerdo con la invención todos los aceptores de protones habituales. Pueden utilizarse preferiblemente óxidos, hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, óxido de magnesio, óxido de calcio, carbonato de sodio, carbonato de potasio y carbonato de calcio, que también se pueden usar en presencia de catalizadores de transferencia de fase como, por ejemplo, cloruro de trietilbencilamonio, bromuro de tetrabutilamonio, Adogen 464 (= cloruro de metiltrialquil (C₈-C₁₀)amonio) o TDA 1 (= tris-(metoxietoxietil)-amina). Además se pueden usar metales alcalinos como sodio o potasio. Además pueden utilizarse amidas e hidruros de metales alcalinos y alcalinotérreos, como amida sódica, hidruro de sodio e hidruro de calcio, y además también alcoholatos de metales alcalinos, como metilato de sodio, etilato de sodio y *terc*-butilato de potasio.

La temperatura de reacción puede variar en el procedimiento (B) de acuerdo con la invención dentro de un amplio intervalo. En general se trabaja a temperaturas entre -75° C y 200° C, preferiblemente entre -50° C y 150° C.

El procedimiento (B) de acuerdo con la invención se lleva a cabo en general a presión normal.

- 50 En la realización del procedimiento (B) de acuerdo con la invención se usan los componentes de reacción de fórmula (III) y las bases desprotonantes en general en cantidades aproximadamente equimolares. Sin embargo, también es posible usar uno u otro componente en un gran exceso (de hasta 3 mol).

El procedimiento (C_α) se caracteriza porque se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (1-2-a) con halogenuros de ácido carboxílico de fórmula (IV), dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un captor de ácido.

- 55 Como diluyentes se pueden usar en el procedimiento (C_α) de acuerdo con la invención todos los disolventes inertes frente a los halogenuros de ácido. Preferiblemente pueden utilizarse hidrocarburos como bencina, benceno, tolueno, xileno y tetralina, además de hidrocarburos halogenados, como cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno y o-diclorobenceno, además de cetonas, como acetona y metilisopropilcetona, además de éteres como dietiléter, tetrahidrofurano y dioxano, además de ésteres de ácido carboxílico, como acetato de etilo y también disolventes fuertemente polares, como dimetilformamida, dimetilsulfóxido y sulfolano. Si la estabilidad frente a la hidrólisis del halogenuro de ácido lo permite se puede llevar a cabo la reacción también en presencia de agua.

- 5 Como captore de ácidos se tienen en cuenta en la reacción según el procedimiento (C_{α}) de acuerdo con la invención todos los aceptores de ácido habituales. Preferiblemente son de utilidad aminas terciarias, como trietilamina, piridina, diazabiciclooctano (DABCO), diazabicicoundeceno (DBU), diazabiciclononas (DBN), base de Hünig y N,N-dimetil-anilina, además de óxidos de metales alcalinotérreos, como óxido de magnesio y de calcio, además de carbonatos de metal alcalino y alcalinotérreo, como carbonato de sodio, carbonato de potasio y carbonato de calcio así como hidróxidos alcalinos como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.
- La temperatura de reacción puede variar en el procedimiento (C_{α}) de acuerdo con la invención dentro de un amplio intervalo. En general se trabaja a temperaturas entre -20°C y $+150^{\circ}\text{C}$, preferiblemente entre 0°C y 10°C .
- 10 En la realización del procedimiento (C_{α}) de acuerdo con la invención se usan las sustancias de partida de fórmula (I-1-a) a (I-2-a) y el halogenuro de ácido carboxílico de fórmula (IV) en general respectivamente en cantidades aproximadamente equivalentes. Sin embargo también es posible usar el halogenuro de ácido carboxílico en un gran exceso (de hasta 5 mol). El procesamiento se realiza según procedimientos habituales.
- El procedimiento (C_{β}) se caracteriza porque se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) respectivamente con anhídridos de ácido carboxílico de fórmula (V) dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un captor de ácido.
- 15 Como diluyentes se pueden usar en el procedimiento (C_{β}) de acuerdo con la invención preferiblemente aquellos diluyentes que se tienen en cuenta en el uso de halogenuros de ácido. Adicionalmente puede servir también un anhídrido de ácido carboxílico usado en exceso al mismo tiempo como diluyente.
- Como captore de ácidos dado el caso añadidos se tienen en cuenta en el procedimiento (C_{β}) preferiblemente aquellos captore de ácidos que también se tienen en cuenta preferiblemente en el uso de halogenuros de ácido.
- 20 La temperatura de reacción puede variar en el procedimiento (C_{β}) de acuerdo con la invención dentro de un amplio intervalo. En general se trabaja a temperaturas entre -20°C y $+150^{\circ}\text{C}$, preferiblemente entre 0°C y 10°C .
- En la realización del procedimiento (C_{β}) de acuerdo con la invención se usan las sustancias de partida de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) y el anhídrido de ácido carboxílico de fórmula (V) en general respectivamente en cantidades aproximadamente equivalentes. Sin embargo también es posible usar el anhídrido de ácido carboxílico en un gran exceso (de hasta 5 mol). El procesamiento se realiza según procedimientos habituales.
- 25 En general se procede de modo que el diluyente y anhídrido de ácido carboxílico presente en exceso así como el ácido carboxílico generado se separan por destilación o mediante lavado con un disolvente orgánico o con agua.
- El procedimiento (D) se caracteriza porque se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) respectivamente con ésteres de ácido clorofórmico o toliésteres de ácido clorofórmico de fórmula (VI) dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un captor de ácido.
- 30 Como captore de ácidos se tienen en cuenta en el procedimiento (D) de acuerdo con la invención todos los aceptores de ácido habituales. Preferiblemente son de utilidad aminas terciarias como trietilamina, piridina, DABCO, DBU, DBA, base de Hünig y N,N-dimetil-anilina, además de óxidos de metal alcalinotérreo como óxido de magnesio y de calcio, además de carbonatos de metal alcalino y alcalinotérreo, como carbonato de sodio, carbonato de potasio y carbonato de calcio así como hidróxidos alcalinos, como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.
- 35 Como diluyentes se pueden usar en el procedimiento (D) de acuerdo con la invención todos los disolventes inertes frente a ésteres de ácido clorofórmico o toliésteres de ácido clorofórmico. Preferiblemente son de utilidad hidrocarburos como bencina, benceno, tolueno, xileno y tetralina, además de hidrocarburos halogenados, como cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno y o-diclorobenceno, además de cetonas, como acetona y metilisopropilcetona, además de éteres como dietiléter, tetrahidrofurano y dioxano, además de ésteres de ácido carboxílico, como acetato de etilo, además de nitrilos como acetonitrilo y también disolventes fuertemente polares, como dimetilformamida, dimetilsulfóxido y sulfolano.
- 40 La temperatura de reacción puede variar en la realización del procedimiento (D) de acuerdo con la invención dentro de un amplio intervalo. La temperatura de reacción se encuentra en general entre -20°C y $+100^{\circ}\text{C}$, preferiblemente entre 0°C y 50°C .
- El procedimiento (D) de acuerdo con la invención se lleva a cabo en general a presión normal.
- En la realización del procedimiento (D) de acuerdo con la invención se usan las sustancias de partida de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) y los ésteres de ácido clorofórmico o toliésteres de ácido clorofórmico de fórmula (VI) correspondientes en general en cantidades aproximadamente equivalentes. Sin embargo también es posible usar uno u otro componente en un gran exceso (de hasta 2 mol). El procesamiento se realiza según procedimientos habituales. En general se procede de modo que se separan las sales precipitadas y se concentra la mezcla de reacción que queda mediante eliminación del disolvente.
- 50 El procedimiento (E) de acuerdo con la invención se caracteriza porque se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) respectivamente con compuestos de fórmula (VII) en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un captor de ácido.
- 55 En el procedimiento de preparación (E) se hace reaccionar por mol de compuesto de partida de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) aproximadamente 1 mol de éster de ácido cloromonotiofórmico o éster de ácido cloroditiofórmico de fórmula (VII) de 0 a 120°C , preferiblemente de 20 a 60°C .

Como diluyentes dado el caso añadidos se tienen en cuenta todos los disolventes orgánicos polares inertes, como éteres, amidas, sulfonas, sulfóxidos, pero también halogenoalcanos.

Preferiblemente se usan dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano, dimetilformamida, acetato de etilo o cloruro de metileno.

5 Si se sintetiza en una forma de realización preferida mediante adición de agentes desprotonantes fuertes como, por ejemplo, hidruro de sodio o terc-butilato de potasio la sal enolato de los compuestos (I-1-a) a (I-2-a), se puede prescindir de la adición de captores de ácidos.

10 Como bases se pueden usar en el procedimiento (E) todos los aceptores de protones habituales. Preferiblemente se pueden usar hidruros de metales alcalinos, alcoholatos de metales alcalinos, carbonatos o hidrogenocarbonatos de metales alcalinos o alcalinotérreos o bases nitrogenadas. Son de citar, por ejemplo, hidruro de sodio, metanolato de sodio, hidróxido de sodio, hidróxido de calcio, carbonato de potasio, hidrogenocarbonato de sodio, trimetilamina, dibencilamina, diisopropilamina, piridina, quinolina, diazabiciclooctano (DABCO), diazabiciclononeno (DBN) y diazabiciclundeceno (DBU).

La reacción se puede realizar a presión normal o a presión elevada, preferiblemente se trabaja a presión normal. El procesamiento se lleva a cabo según procedimientos habituales.

15 El procedimiento (F) de acuerdo con la invención se caracteriza porque se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) respectivamente con cloruros de ácido sulfónico de fórmula (VIII), dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un captor de ácido.

20 En el procedimiento de preparación (F) se hace reaccionar por mol de compuesto de partida de fórmula (I-1-a) a (I-2-a) aproximadamente 1 mol de cloruro de ácido sulfónico de fórmula (VIII) de -20 a 150° C, preferiblemente de 20 a 70° C.

El procedimiento (F) se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un diluyente.

Como diluyentes se tienen en cuenta todos los disolventes orgánicos polares inertes, como éteres, amidas, cetonas, ésteres de ácido carboxílico, nitrilos, sulfonas, sulfóxidos o hidrocarburos halogenados como cloruro de metileno.

Preferiblemente se usan dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano, dimetilformamida, acetato de etilo, cloruro de metileno.

25 Si se sintetiza en una forma de realización preferida mediante adición de agentes desprotonantes fuertes (como, por ejemplo, hidruro de sodio o terc-butilato de potasio) la sal enolato de los compuestos (I-1-a) a (I-2-a), se puede prescindir de la adición de captores de ácidos.

Si se usan captores de ácidos se tienen en cuenta bases inorgánicas u orgánicas habituales, son de citar a modo de ejemplo hidróxido de sodio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, piridina, trietilamina.

30 La reacción se puede realizar a presión normal o a presión elevada, preferiblemente se trabaja a presión normal. El procesamiento se lleva a cabo según procedimientos habituales.

El procedimiento (G) de acuerdo con la invención se caracteriza porque se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) respectivamente con compuestos de fósforo de fórmula (IX), dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un captor de ácido.

35 En el procedimiento de preparación (G) se hace reaccionar para la obtención de compuestos de fórmulas (I-1-e) a (I-2-e) por 1 mol de los compuestos (I-1-a) a (I-2-a), de 1 a 2, preferiblemente de 1 a 1,3 mol del compuesto de fósforo de fórmula (IX) a temperaturas entre -40 y 150° C, preferiblemente entre -10 y 110° C.

El procedimiento (G) se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un diluyente.

40 Como diluyentes se tienen en cuenta todos los disolventes orgánicos polares inertes como éteres, ésteres de ácido carboxílico, hidrocarburos halogenados, cetonas, amidas, nitrilos, sulfonas, sulfóxidos, etc.

Preferiblemente se usan acetonitrilo, dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano, dimetilformamida, cloruro de metileno.

Como captores de ácidos dado el caso añadidos se tienen en cuenta bases inorgánicas u orgánicas habituales, como hidróxidos, carbonatos o aminas. Son de citar a modo de ejemplo hidróxido de sodio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, piridina, trietilamina.

45 La reacción se puede llevar a cabo a presión normal o a presión elevada, preferiblemente se trabaja a presión normal. El procesamiento se realiza según procedimientos habituales de la química orgánica. La purificación de los productos finales obtenidos se realiza preferiblemente mediante cristalización, purificación cromatográfica o por la denominada "destilación", es decir separación de los componentes volátiles a vacío.

50 El procedimiento (H) se caracteriza porque se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) respectivamente con hidróxidos metálicos o alcóxidos metálicos de fórmula (X) o aminas de fórmula (XI), dado el caso en presencia de un diluyente.

55 Como diluyentes se pueden usar en el procedimiento (H) de acuerdo con la invención preferiblemente éteres como tetrahidrofurano, dioxano, dietiléter, o bien alcoholes como metanol, etanol, isopropanol, pero también agua. El procedimiento (H) de acuerdo con la invención se lleva a cabo en general a presión normal. La temperatura de reacción se encuentra en general entre -20° C y 100° C, preferiblemente entre 0° C y 50° C.

El procedimiento (I) de acuerdo con la invención se caracteriza porque se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) respectivamente con (I α) compuestos de fórmula (XII), dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un catalizador o (IB) con compuestos de fórmula (XIII), dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un captor de ácido.

- 5 En el procedimiento de preparación (I α) se hace reaccionar por mol de compuesto de partida de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) aproximadamente 1 mol de isocianato de fórmula (XII) de 0 a 100°C, preferiblemente de 20 a 50°C .

El procedimiento (I α) se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un diluyente.

Como diluyentes se tienen en cuenta todos los disolventes orgánicos inertes como hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos halogenados, éteres, amidas, nitrilos, sulfonas o sulfóxidos.

- 10 Dado el caso se pueden añadir catalizadores para acelerar la reacción. Como catalizadores se pueden usar de forma muy ventajosa compuestos orgánicos de estaño como, por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño.

Se trabaja preferiblemente a presión normal.

- 15 En el procedimiento de preparación (I β) se hace reaccionar por mol de compuesto de partida de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) aproximadamente 1 mol de cloruro de ácido carbámico de fórmula (XIII) de 0 a 150°C, preferiblemente de 20 a 70°C.

Como diluyentes dado el caso añadidos se tienen en cuenta disolventes orgánicos polares inertes, como éteres, ésteres de ácido carboxílico, nitrilos, cetonas, amidas, sulfonas, sulfóxidos o hidrocarburos halogenados.

Preferiblemente se usan dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano, dimetilformamida o cloruro de metileno.

- 20 Si se sintetiza en una forma de realización preferida mediante adición de agentes desprotonantes fuertes (como, por ejemplo, hidruro de sodio o terc-butilato de potasio) la sal enolato del compuesto (I-1-a) a (I-2-a), se puede prescindir de la adición de captosres de ácidos.

Si se usan captosres de ácidos se tienen en cuenta bases inorgánicas u orgánicas habituales, son de citar a modo de ejemplo hidróxido de sodio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, trietilamina o piridina.

- 25 La reacción se puede llevar a cabo a presión normal o a presión elevada, preferiblemente se trabaja a presión normal. El procesamiento se realiza según procedimiento habituales.

Los principios activos son adecuados para combatir plagas animales, preferiblemente artrópodos y nematodos, de forma particular insectos y arácnidos que aparecen en agricultura, en bosques, en la protección de existencias y materiales, así como en el sector de la higiene. Son eficaces contra los tipos de sensibilidad normal y resistentes, así como contra todos o algunos de los estados de desarrollo. Pertenecen a las plagas anteriormente citadas:

- 30 Del orden de los isópodos, por ejemplo, *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgäre*, *Porcellio scaber*.

Del orden de los diplópodos, por ejemplo, *Blaniulus guttulatus*.

Del orden de los quilópodos, por ejemplo, *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spp.*.

Del orden de los sínfilos, por ejemplo, *Scutigera immaculata*.

Del orden de los tisanuros, por ejemplo, *Lepisma saccharina*.

- 35 Del orden de los colémbolos, por ejemplo, *Onychiurus armatus*.

Del orden de los ortópteros, por ejemplo, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus spp.*, *Schistocerca gregaria*.

Del orden de los blatarios, por ejemplo, *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*.

- 40 Del orden de los dermápteros, por ejemplo, *Forficula auricularia*.

Del orden de los isópteros, por ejemplo, *Reticulitermes spp.*.

Del orden de los fitirápteros, por ejemplo, *Pediculus humanus córporis*, *Haematopinus spp.*, *Linognathus spp.*, *Trichodectes spp.*, *Damalinia spp.*.

- 45 Del orden de los tisanópteros, por ejemplo, *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*, *Thrips palmi*, *Frankliniella occidentalis*.

Del orden de los heterópteros, por ejemplo, *Eurygaster spp.*, *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma spp.*

- 50 Del orden de los homópteros, por ejemplo, *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Aphis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus spp.*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus spp.*, *Phorodon humuli*,

Rhopalosiphum padi, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium comi*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp.

5 Del orden de los lepidópteros, por ejemplo, *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *LithocoUetis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella xylostella*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Hehothis* spp., *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephesia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselhella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambigua*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*, *Cnaphalocerus* spp., *Oulema oryzae*.

10 Del orden de los coleópteros, por ejemplo, *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psylloides*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*, *Lissorhoptrus oryzophilus*.

15 Del orden de los himenópteros, por ejemplo, *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.

20 Del orden de los dípteros, por ejemplo, *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitidis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*, *Hylemyia* spp., *Liriomyza* spp..

Del orden de los sifonápteros, por ejemplo, *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp..

25 De la clase de los arácnidos, por ejemplo, *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*, *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptruta oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp., *Hemitarsonemus* spp., *Brevipalpus* spp..

30 A los nematodos parasitarios de plantas pertenecen, por ejemplo, *Pratylenchus* spp., *Radopholus similis*, *Ditylenchus dipsaci*, *Tylenchulus semipenetrans*, *Heterodera* spp., *Globodera* spp., *Meloidogyne* spp., *Aphelenchoides* spp., *Longidorus* spp., *Xiphinema* spp., *Trichodorus* spp., *Bursaphelenchus* spp..

35 Los principios activos se pueden transformar en formulaciones habituales como soluciones, emulsiones, polvos de pulverización, suspensiones, polvos, productos en polvo, pastas, polvos solubles, gránulos, concentrados de suspensión-emulsión, sustancias naturales y sintéticas impregnadas con principio activo, así como microencapsulaciones de sustancias poliméricas.

Estas formulaciones se preparan de modo conocido, por ejemplo, mediante mezclado de los principios activos con extensores, como disolventes líquidos y/o vehículos sólidos, dado el caso usando agentes tensioactivos, como agentes emulsionantes y/o agentes dispersantes y/o agentes espumantes.

40 En caso de uso de agua como extensor se pueden usar por ejemplo también disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos se tienen en cuenta esencialmente: compuestos aromáticos como xileno, tolueno o alquilnaftaleno, compuestos aromáticos clorados e hidrocarburos alifáticos clorados como clorobenceno, cloroetileno o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos como ciclohexano o parafina, por ejemplo, fracciones de petróleo, aceites minerales y vegetales, alcoholes como butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres, cetonas como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, disolventes polares fuertes como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua.

45 Como vehículos sólidos se tienen en cuenta, por ejemplo: sales de amoniaco y polvos minerales naturales como caolín, arcilla, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas y polvos minerales sintéticos como sílice de alta dispersión, óxido y silicato de aluminio; como vehículos sólidos para gránulos se tienen en cuenta, por ejemplo: rocas naturales rotas y fraccionadas como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita, así como gránulos sintéticos de polvos inorgánicos y orgánicos, así como gránulos de material orgánico como serrín, cáscaras de coco, mazorcas de maíz y tallos de tabaco; como agentes emulsionantes y/o productores de espuma se tienen en cuenta, por ejemplo: agentes emulsionantes no ionogénicos y aniónicos como ésteres de ácido graso de polioxietileno, éteres de alcohol graso de polioxietileno, por ejemplo, alquilarilpoliglicoléteres, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, arilsulfonatos, así como hidrolizados de albúmina; como agentes de dispersión se tienen en cuenta, por ejemplo: lejías de lignina-sulfito y metilcelulosa.

Se pueden usar en las formulaciones adhesivos como carboximetilcelulosa, polímeros naturales y sintéticos en forma de polvo, grano o látex, como goma arábiga, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), así como fosfolípidos naturales como cefalinas y lecitinas y fosfolípidos sintéticos. Pueden ser otros aditivos aceites minerales y vegetales.

60 Se pueden usar colorantes como pigmentos inorgánicos, por ejemplo, óxido de hierro, óxido de titanio, azul de Prusia azoicos y colorantes orgánicos como colorantes de alizarina, azoicos y de metaftalocianinas, y oligonutrientes como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y cinc.

Las formulaciones contienen en general entre 0,1 y 95% en peso de principio activo, preferiblemente entre 0,5 y 90%.

- El principio activo de acuerdo con la invención puede presentarse en sus formulaciones comerciales, así como en las formas de aplicación preparadas a partir de estas formulaciones, mezclado con otros principios activos como insecticidas, atractores, esterilizadores, bactericidas, acaricidas, nematocidas, fungicidas, sustancias reguladoras del crecimiento o herbicidas. A los insecticidas pertenecen, por ejemplo, ésteres de ácido fosfórico, carbamatos, ésteres de ácido carboxílico, hidrocarburos clorados, fenilureas, sustancias preparadas con microorganismos entre otros.
- 5 Son asociados de mezcla especialmente convenientes, por ejemplo, los siguientes:
- Fungicidas:**
- aldimorf, ampropilfós, ampropilfós-potasio, andoprim, anilazina, azaconazol, azoxistrobina,
- 10 benalaxilo, benodanilo, benomilo, benzamacrilo, benzamacrilo-isobutilo, bilanafós, binapacrilo, bifenilo, biertanol, blasticidina-S, bromuconazol, bupirimato, butiobato,
- polisulfuro de calcio, carpropamid, capsimicina, captafol, captano, carbendazim, carboxina, carvón, quinometionato (quinometionato), clobentiazón, clorfenazol, cloroneb, cloropicrina, clorotalonilo, clozolinato, clozilacón, cufraneb, cimoxanilo, ciproconazol, ciprodinilo, ciprofuram,
- 15 debacarb, diclorofeno, diclobutrazol, diclofluanid, diclomezina, diclorano, dietofencarb, difenoconazol, dimetirimol, dimetomorf, diniconazol, diniconazol-M, dinocap, difenilamina, dipiritiona, ditalimfós, ditanón, dodemorf, dodina, drazoxolón,
- edifenfós, epoxiconazol, etaconazol, etirimol, etridiazol,
- famoxadón, fenapanilo, fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenhexamida, fenitropán, fenoxanilo, fenciclonilo, fenpropidina, fenpropimorf, acetato de fentina, hidróxido de fentina, ferbam, ferimzón, fluazinam, flumetover, fluoromida, fluquinconazol, flurprimidol, flusilazol, flusulfamida, flutolanilo, flutriafol, folpet, fosetil-aluminio, fosetil-sodio, ftalida, fuberidazol, furalaxilo, furametpir, furcabanilo, furconazol, furconazol-cis, furmeciclox, guazatina,
- 20 hexaclorobenceno, hexaconazol, himexazol,
- imazalilo, imibenconazol, iminoctadina, albesilato de iminoctadina, triacetato de iminoctadina, yodocarb, ipconazol, iprobenfós (IBP), iprodiona, iprovalicarb, irumamicina, isoprotilano, isovalediona,
- 25 kasugamicina, cresoxim-metilo, compuestos de cobre como: hidróxido de cobre, naftenato de cobre, oxiclورو de cobre, sulfato de cobre, óxido de cobre, oxina-cobre y mezcla Bordeaux,
- mancobre, mancozeb, maneb, meferimzona, mepanipyrim, mepronilo, metalaxilo, metconazol, metasulfocarb, metfuroxam, metiram, metomeclam, metsulfovax, mildiomicina, miclobutanilo, miclozolina,
- ditiocarbamato de níquel-dimetilo, nitrotal-isopropilo, nuarimol,
- 30 ofurace, oxadixilo, oxamocarb, oxolinicacida, oxicarboxima, oxifentiina,
- paclobutrazol, pefurazoato, penconazol, pencicurona, fosdifeno, pimaricina, piperalina, polioxina, polioxorim, probenazol, procloraz, procimidona, propamocarb, propanosina-sodio, propiconazol, propineb, pirazofós, pirifenox, pirimetanilo, piroquilona, piroxifur,
- quinconazol, quintozeno (PCNB),
- 35 azufre y preparados de azufre,
- tebuconazol, tecloftalam, tecnazeno, tetciclacis, tetraconazol, tiabendazol, ticiofeno, tifluzamida, tiofanato-metilo, tiram, tioximida, tolclofós-metilo, tolilfluanida, triadimefona, triadimenol, triazbutilo, triazóxido, triciclamida, triciclazol, tridemorf, triflumizol, triforina, triticonazol,
- uniconazol,
- 40 validamicina A, vinclozolina, viniconazol,
- zarilamid, zineb, ziram, así como
- Dagger G,
- OK-8705,
- OK-8801,
- 45 α -(1,1-dimetiletil)- β -(2-fenoxietil)-1H-1,2,4-triazol-1-etanol,
- α -(2,4-diclorofenil)- β -fluoro- β -propil-1H-1,2,4-triazol-1-etanol,
- α -(2,4-diclorofenil)- β -metoxi- α -metil-1H-1,2,4-triazol-1-etanol,
- α -(5-metil-1,3-dioxan-5-il)- β -[[4-(trifluorometil)-fenil]-metilen]-1H-1,2,4-triazol-1-etanol,
- (5RS, 6RS)-6-hidroxi-2,2,7,7-tetrametil-5-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-3-octanona,

- (E)- α -(metoximino)-N-metil-2-fenoxi-fenilacetamida,
 Éster 1-isopropílico del ácido {2-metil-1-[[[1-(4-metilfenil)-etil]-amino]-carbonil]-propil}-carbámico
 1-(2,4-diclorofenil)-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-etanon-O-(fenilmetil)-oxima,
 1-(2-Metil-1-naftalenil)-1H-pirrol-2,5-diona,
 5 1-(3,5-diclorofenil)-3-(2-propenil)-2,5-pirrolidindiona,
 1-[(diyodometil)-sulfonil]-4-metil-benceno,
 1-[[2-(2,4-diclorofenil)-1,3-dioxolan-2-il]-metil]-1H-imidazol,
 1-[[2-(4-clorofenil)-3-feniloxiranil]-metil]-1H-1,2,4-triazol,
 1-[1-[2-[2,4-diclorofenil]-metoxi]-fenil]-etenil]-1H-imidazol,
 10 1-metil-5-nonil-2-(fenilmetil)-3-pirrolidinol,
 2',6'-dibromo-2-metil-4'-trifluorometoxi-4-trifluorometil-1,3-tiazol-5-carboxanilida,
 2,2-dicloro-N-[1-(4-clorofenil)-etil]-1-etil-3-metil-ciclopropanocarboxamida,
 tiocianato de 2,6-dicloro-5-(metilito)-4-pirimidinilo,
 2,6-dicloro-N-(4-trifluorometilbencil)-benzamida,
 15 2,6-dicloro-N-[[4-(trifluorometil)-fenil]-metil]-benzamida,
 2-(2,3,3-triyodo-2-propenil)-2H-tetrazol,
 2-[(1-metiletil)-sulfonil]-5-(triclorometil)-1,3,4-tiadiazol,
 2-[[6-deoxi-4-O-(4-O-metil- β -D-glicopiranosil)- α -D-glucopiranosil]-amino]-4-metoxi-1H-pirrol[2,3-d]pirimidin-5-carbonitrilo,
 20 2-aminobutano,
 2-bromo-2-(bromometil)-pentanodinitrilo,
 2-cloro-N-(2,3-dihidro-1,1,3-trimetil-1H-inden-4-il)-3-piridincarboxamida,
 2-cloro-N-(2,6-dimetilfenil)-N-(isotiocianatometil)-acetamida,
 2-fenilfenol (OPP),
 25 3,4-dicloro-1-[4-(difluorometoxi)-fenil]-1H-pirrol-2,5-diona,
 3,4-dicloro-N-[cian(1-metil-2-propinil)-oxi]-metil]-benzamida,
 3-(1,1-dimetilpropil-1-oxo-1H-inden-2-carbonitrilo),
 3-[2-(4-clorofenil)-5-etoxi-3-isoxazolidinil]-piridina,
 4-cloro-2-cian-N,N-dimetil-5-(4-metilfenil)-1H-imidazol-1-sulfonamida,
 30 4-metil-tetrazol[1,5-a]quinazolin-5(4H)-ona,
 8-(1,1-dimetiletil)-N-etil-N-propil-1,4-dioxaspiro[4,5]decan-2-metanamina,
 sulfato de 8-hidroxiquinolina,
 2-[(fenilamino)-carbonil]-hidrazida de ácido 9H-xanten-9-carboxílico,
 3-metil-4-[(3-metilbenzoil)-oxi]-2,5-tiofendicarboxilato de bis-(1-metiletil),
 35 cis-1-(4-clorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-cicloheptanol,
 clorhidrato de cis-4-[3-[4-(1,1-dimetilpropil)-fenil-2-metilpropil]-2,6-dimetil-morfolina],
 [(4-clorofenil)-azo]-cianoacetato de etilo
 hidrogenocarbonato de potasio,
 sal sódica de metanotetratiol,
 40 1-(2,3-dihidro-2,3-dimetil-1H-inden-1-il)-1H-imidazol-5-carboxilato de metilo,

- N-(2,6-dimetilfenil)-N-(5-isoxazolilcarbonil)-DL-alaninato de metilo,
 N-(cloroacetil)-N-(2,6-dimetilfenilo)-DL-alaninato de metilo,
 N-(2,3-dicloro-4-hidroxifenil)-1-metil-ciclohexanocarboxamida,
 N-(2,6-dimetilfenil)-2-metoxi-N-(tetrahidro-2-oxo-3-furanil)-acetamida,
 5 N-(2,6-dimetilfenil)-2-metoxi-N-(tetrahidro-2-oxo-3-tienil)-acetamida,
 N-(2-cloro-4-nitrofenil)-4-metil-3-nitro-bencenosulfonamida,
 N-(4-ciclohexilfenil)-1,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidinamina,
 N-(4-hexilfenil)-1,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidinamina,
 N-(5-cloro-2-metilfenil)-2-metoxi-N-(2-oxo-3-oxazolidinil)-acetamida,
 10 N-(6-metoxi)-3-piridinil)-ciclopropanocarboxamida,
 N-[2,2,2-tricloro-1-[(cloroacetil)-amino]-etil]-benzamidamida,
 N-[3-cloro-4,5-bis-(2-propinilo)-fenil]-N'-metoxi-metanimidamida,
 sal sódica de N-formil-N-hidroxi-DL-alanina,
 [2-(dipropilamino)-2-oxoetilo]-etilfosforamidato de O,O-dietilo,
 15 fosforamidato de O-metil-S-fenil-fenilpropilo,
 7-carbotioato de S-metil-1,2,3-benzotiadiazol,
 espiro[2H]-1-benzopiran-2,1'(3'H)-isobenzofuran-3'-ona,
- Bactericidas:**
- 20 bronopol, diclorofeno, nitrapirina, dimetilditiocarbamato de níquel, kasugamicina, octilina, ácido furancarboxílico, oxitetraciclina, probenazol, estreptomina, teclotalam, sulfato de cobre y otros preparados de cobre.
- Insecticidas/acaricidas/nematicidas:**
- abamectina, acefato, acetamiprida, acrinatrina, alanicarb, aldicarb, aldoxicarb, alfa-cipermetrina, alifmetrina, amitraz, avermectina, AZ 60541, azadiractina, azametipós, azinós A, azinós M, azociclotina,
- 25 *Bacillus popilliae*, *Bacillus sphaericus*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus thuringiensis*, baculovirus, *Beauveria bassiana*, *Beauveria tenella*, bendiocarb, benfuracarb, bensultap, benzoximato, betaciflutrina, bifenazato, bifentrina, bioetanometrina, biopermetrina, BPMC, Bromofós A, bufencarb, buprofezina, butatofós, butocarboxim, butilpiridabén,
- 30 cadusafós, carbarilo, carbofurano, carbofenotión, carbosulfano, cartap, cloetocarb, cloretoxifós, clorofenapir, clorofeninfós, clorofluazurón, cloromefós, cloropirifós, cloropirifós M, clovaportrina, cromafenozida, cisresmetrina, cispermetrina, cloctirina, cloetocarb, clofentezina, cianofós, ciclopreno, cicloprotrina, ciflutrina, cihalotrina, cihexatina, cipermetrina, ciromazina,
- deltametrina, demeton M, demeton S, demeton-S-metilo, diafentiurón, diazinón, diclorovós, diflubenzurón, dimetoato, dimetilvinfós, diofenolana, disulfotón, docusat-sodio, dofepny,
- 35 eflusilanato, emamectina, empentrina, endosulfano, *Entomophthora spp.*, esfenvalerato, etiofencarb, etión, etoprofós, etofenprox, etoxazol, etrimfós, fenamifós, fenazaquina, óxido de fenbutatina, fenitrotión, fenotiocarb, fenoxacrim, fenoxicarb, fenpropatrina, fenpyrad, fenpiritina, fenpiroximato, fenvalerato, fipronilo, fluazinam, fluazurón, flubrocitrinato, flucicloxurón, flucitrinato, flufenoxurón, flutenzina, fluvalinato, fonofós, fosmetilano, fostiazato, fubfenprox, furatbiocarb,
- granulovirus
- 40 halofenozida, HCH, heptenofós, hexaflumurón, hexitiazox, hidropreno,
 imidacloprid, isazofós, isofenfós, isoxationa, ivermectina,
 poliderivados nucleares
 lambda-cihalotrina, lufenurón
- 45 malatión, mecarbarn, metaldehído, metamidofós, *Metharhizium anisopliae*, *Metbarhizium flavoviride*, metidatión, metiocarb, metopreno, metomilo, metoxifenozida, metolcarb, metoxadiazona, mevinfós, milbemectina, moacrotrofós,
 naled, nitenpiram, nitiazina, novalurón

ornetoato, oxamilo, oxidemetón M

Paecilomyces fumosoroseus, paratión A, paratión M, permetrina, fentoato, forato, fosalona, fostnet, fosfarnidón, foxim, pirimicarb, pirimifós A, pirimifós M, profenofós, promecarb, propoxur, protiofós, protoato, pimetrozina, piraclorós, piresmetrina, piretrum, piridabén, piridatión, pirimidifén, piriproxifén,

5 quinalfós,

ribavirina

salitión, Sebufós, Silafluofén, espinosad, espirodiclofén, sulfotep, sulprofós,

10 tau-fluvalinato, tebufenozida, tebuferipirad, tebupirimifós, teflubenzurón, teflutrina, temefós, temivinfós, terbufós, tetraclorovinifós, tetacipermetirina, tiametoxam, tiapronilo, tiatrifós, hidrógenooxalato de tiociclám, tiodicarb, tiofanox, turingiensina, tralocitrina, tralometrína, triaratenó, triazamato, triazofós, triazurón, triclofenidina, triclorofón, triflumurón, trimetacarb,

vamidotión, vaniliprol, *Verticillium lecanii*

YI 5302

ceta-cipermetrina, zoloprofós

15 2,2-dimetilciclopropanocarboxilato de (1R-cis)[5-(fenilmetil)-3-furanil]-metil-3-[(dihidro-2-oxo-3(H)-furaniliden)-metilo]

2,2,3,3-tetrametilciclopropanocarbonxilato de (3-fenoxifenil)-metilo

1-[(2-cloro-5-tiazolil)metil]tetrahidro-3,5-dimetil-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H)-imina

2-(2-cloro-6-fluorofenil)-4-[4-(1,1-dimetiletil)fenil]-4,5-dihidro-oxazol

2-(acetiloxi)-3-dodecil-1,4-naftalindiona

20 2-cloro-N-[[[4-(1-feniletoxi)-fenil]-amino]-carbonil]-benzamida

2-cloro-N-[[[4-(2,2-dicloro-1,1-difluoroetoxi)-fenil]-amino]-carbonil]-benzamida

carbamato de 3-metilfenilpropilo

4-[4-(4-etoxifenil)-4-metilpentil]-1-fluoro-2-fenoxi-benceno

4-cloro-2-(1,1-dimetiletil)-5-[[2-(2,6-dimetil-4-fenoxifenoxi)etil]tio]-3(2H)-piridazinona

25 4-cloro-2-(2-cloro-2-metilpropil)-5-[(6-yodo-3-piridinil)-metoxi]-3(2H)-piridazinona

4-cloro-5-[(6-cloro-3-piridinil)metoxi]-2-(3,4-diclorofenil)-3(2H)-piridazinona

cepa *Bacillus thuringiensis* EG-2348

[2-benzoil-1-(1,1-dimetiletil)-hidrazida del ácido benzoico

éster 2,2-dimetil-3-(2,4-diclorofenil)-2-oxo-1-oxaesp[ro[4.5]dec-3-en-4-ílico del ácido butanoico

30 [3-[(6-cloro-3-piridinil)metil]-2-tiazolidiniliden]-cianamida

dihidro-2-(nitrometilen)-2H-1,3-tiazin-3(4H)-carboxaldehído

[2-[[1,6-dihidro-6-oxo-1-(fenilmetil)-4-piridazinil]oxi]etil]-carbamato de etilo

N-(3,4,4-trifluoro-1-oxo-3-butanil)-glicina

N-(4-clorofenil)-3-[4-(difluorometoxi)fenil]-4,5-dihidro-4-fenil-1H-pirazol-1-carboxamida

35 N-[(2-cloro-5-tiazolil)metil]-N'-metil-N''-nitro-guanidina

N-metil-N'-(1-metil-2-propenil)-1,2-hidrazindicarbotioamida

N-metil-N'-2-propenil)-1,2-hidrazindicarbotioamida

fosforamidotioato de O,O-dietil-[2-(dipropilamino)-2-oxoetil]-etilo

40 También es posible una mezcla con otros principios activos conocidos como herbicidas o con fertilizantes y reguladores del crecimiento.

Los principios activos de acuerdo con la invención se pueden presentar además en el uso como insecticidas en sus formulaciones comerciales, así como en las formas de aplicación preparadas a partir de estas formulaciones, mezclados con sinergistas. Los sinergistas son compuestos mediante los que se controla el efecto de los principios activos, sin que el sinergista añadido deba ser activo eficaz por sí mismo.

El contenido de principio activo de las formas de aplicación preparadas a partir de las formulaciones comerciales puede variar en amplios intervalos. La concentración de principio activo de las formas de aplicación puede encontrarse de 0,00000001 hasta 95% en peso de principio activo, preferiblemente entre 0,00001 y 1% en peso.

La aplicación tiene lugar en uno de los modos habituales adaptados a las formas de aplicación.

- 5 En la aplicación contra plagas de higiene y de provisiones el principio activo se caracteriza por un notable efecto residual sobre madera y arcilla así como por una buena estabilidad frente a álcalis sobre sustratos calcáreos.

Los principios activos de acuerdo con la invención actúan no sólo contra plagas de plantas, higiene y existencias, sino también en el sector veterinario contra parásitos animales (ectoparásitos) como garrapatas duras, garrapatas blandas, ácaros de la sarna, ácaros chupadores, moscas (picadoras y chupadoras), larvas de moscas parásitas, piojos, malófagos de pelo, malófagos de pluma y pulgas. Pertenecen a estos parásitos:

Del orden de los anoplúridos, por ejemplo, *Haematopinus spp.*, *Linognathus spp.*,

Pediculus spp., *Phtirus spp.*, *Solenopotes spp.*.

15 Del orden de los Mallophagida y los subórdenes *Amblycerina* así como *Ischnocera*, por ejemplo, *Trimenopon spp.*, *Menopon spp.*, *Trinoton spp.*, *Bovicola spp.*, *Werneckiella spp.*, *Lepikentron spp.*, *Damalina spp.*, *Trichodectes spp.*, *Felicola spp.*.

20 Del orden de los dípteros y de los subórdenes de los nematocerinos así como braquicerinos, por ejemplo, *Aedes spp.*, *Anopheles spp.*, *Culex spp.*, *Simulium spp.*, *Eusimulium spp.*, *Phlebotomus spp.*, *Lutzomyia spp.*, *Culicoides spp.*, *Chrysops spp.*, *Hybomitra spp.*, *Atylotus spp.*, *Tabanus spp.*, *Haematopota spp.*, *Philipomyia spp.*, *Braula spp.*, *Musca spp.*, *Hydrotaea spp.*, *Stomoxys spp.*, *Haematobia spp.*, *Morellia spp.*, *Fannia spp.*, *Glossina spp.*, *Calliphora spp.*, *Lucilia spp.*, *Chrysomyia spp.*, *Wohlfahrtia spp.*, *Sarcophaga spp.*, *Oestrus spp.*, *Hypoderma spp.*, *Gasterophilus spp.*, *Hippobosca spp.*, *Lipoptena spp.*, *Melophagus spp.*.

Del orden de los sifonápteros, por ejemplo, *Pulex spp.*, *Ctenocephalides spp.*, *Xenopsylla spp.*, *Ceratophyllus spp.*.

Del orden de los heterópteros, por ejemplo, *Cimex spp.*, *Triatoma spp.*, *Rhodnius spp.*, *Panstrongylus spp.*.

Del orden de los blatarios, por ejemplo, *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Blattella germanica*, *Supella spp.*.

25 De la subclase de los ácaros (*Acarina*) y los órdenes de los *Meta-* así como *Mesostigmata*, por ejemplo, *Argas spp.*, *Ornithodoros spp.*, *Otobius spp.*, *Ixodes spp.*, *Amblyomma spp.*, *Boophilus spp.*, *Dermacentor spp.*, *Haemophysalis spp.*, *Hyalomma spp.*, *Rhipicephalus spp.*, *Dermanyssus spp.*, *Raillietia spp.*, *Pneumonyssus spp.*, *Stemostoma spp.*, *Varroa spp.*.

30 Del orden de los actinédidos (*Prostigmata*) y acarídidos (*Astigmata*), por ejemplo, *Acarapis spp.*, *Cheyletiella spp.*, *Omithocheyletia spp.*, *Myobia spp.*, *Psorergates spp.*, *Demodex spp.*, *Trombicula spp.*, *Listrophorus spp.*, *Acarus spp.*, *Tyrophagus spp.*, *Caloglyphus spp.*, *Hypodectes spp.*, *Pterolichus spp.*, *Psoroptes spp.*, *Chorioptes spp.*, *Otodectes spp.*, *Sarcoptes spp.*, *Notoedres spp.*, *Knemidocoptes spp.*, *Cytodites spp.*, *Laminosioptes spp.*.

Por ejemplo estos muestran una actividad sobresaliente frente a *Boophilus microplus* y *Lucilia cuprina*.

35 Los principios activos de fórmula I de acuerdo con la invención son adecuados también para combatir artrópodos que atacan a animales útiles agrícolas como, por ejemplo, vacas, ovejas, cabras, caballos, cerdos, asnos, camellos, búfalos, conejos, gallinas, pavos, patos, gansos, abejas, mascotas tales como, por ejemplo, perros, gatos, aves domésticas, peces de acuario, así como los denominados animales de ensayo como, por ejemplo, hámsteres, conejillos de indias, ratas y ratones. Mediante el combate de estos artrópodos, deben reducirse los fallecimientos y reducciones de rendimiento (de carne, leche, lana, pieles, huevos, miel, etc.), de modo que mediante el uso de los principios activos de acuerdo con la invención es posible una cría de animales más económica y sencilla.

45 La aplicación de los principios activos de acuerdo con la invención se realiza de modo conocido en el sector veterinario mediante administración por vía entérica en forma de, por ejemplo, comprimidos, cápsulas, pociones, brebajes, gránulos, pastas, bolos, procedimiento a través de la alimentación, supositorios, mediante administración por vía parenteral como, por ejemplo, mediante inyecciones (intramuscular, subcutánea, intravenosa, intraperitoneal, entre otras), implantes, mediante administración por vía nasal, mediante aplicación dérmica en forma, por ejemplo, de inmersión o baño (remojo), pulverización (pulverizador), vertido (vertido dorsal y en la cruz), lavado, empolvado, así como con ayuda de cuerpos de moldeo que contienen principios activos como collares, marcas en la oreja, marcas en el rabo, brazaletes, ronzales, dispositivos de marcaje, etc.

50 En la aplicación para ganado, aves de corral, mascotas, etc., se pueden usar los principios activos de fórmula (I) como formulaciones (por ejemplo, polvos, emulsiones, agentes fluidos) que contienen el principio activo en una cantidad de 1 a 80% en peso, directamente o después de dilución de 100 a 10.000 veces, o se usan como baño químico.

Además se ha encontrado que los compuestos de acuerdo con la invención muestran un elevado efecto insecticida frente a insectos que degradan materiales industriales.

55 Por ejemplo y preferiblemente, sin embargo sin limitación, se citan los siguientes insectos:

escarabajos como *Hylotrupes bajulus*, *Chlorophorus pilosis*, *Anobium punctatum*, *Xestobium rufovillosum*, *Ptilinus pecticornis*, *Dendrobium pertinex*, *Ernobius mollis*, *Priobium carpini*, *Lyctus brunneus*, *Lyctus africanus*, *Lyctus*

planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthes rugicollis, Xyleborus spec. Tryptodendron spec. Apate monachus, Bostrychus capucins, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec. Dinoderus minutus;

himenópteros como *Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur;*

- 5 termitas como *Kaloterms flavicollis, Cryptoterms brevis, Heteroterms indicola, Reticuliterms flavipes, Reticuliterms santonensis, Reticuliterms lucifugus, Mastoterms darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptoterms formosanus;*

lepismas como *Lepisma saccharina.*

- 10 Por materiales industriales se entiende en el presente contexto materiales no vivos como, por ejemplo, plásticos, adhesivos, colas, papeles y cartones, cuero, madera, productos del procesamiento de la madera y agentes de recubrimiento.

Los materiales que se deben proteger de la infestación con insectos se tratan con muy especial preferencia de madera y productos de procesamiento de la madera.

Por madera y productos de procesamiento de la madera que se pueden proteger mediante el agente de acuerdo con la invención o mezclas que lo contienen, se entiende a título de ejemplo:

- 15 madera para construcción, vigas de madera, traviesas de ferrocarril, piezas de puentes, embarcaderos, vehículos de madera, cajas, palets, contenedores, postes telefónicos, revestimientos de madera, ventanas y puertas de madera, madera contrachapeada, contraplacas, obras de ebanistería o productos de madera, que son de uso muy generalmente en la edificación o en carpintería.

- 20 Los principios activos se pueden usar como tales, en forma de concentrados o de formulaciones habituales en general como polvos, gránulos, soluciones, suspensiones, emulsiones o pastas.

Las formulaciones citadas se pueden preparar de forma conocida, por ejemplo, mediante mezcla de los principios activos con al menos un disolvente o diluyente, emulsionante, dispersante y/o aglutinante o agente de fijación, repelente de agua, dado el caso secantes y estabilizadores de radiación UV y dado el caso colorantes y pigmentos así como otros coadyuvantes de procesamiento.

- 25 Los agentes o concentrados insecticidas usados para la protección de madera y materiales de madera contienen el principio activo de acuerdo con la invención en una concentración de 0,0001 a 95% en peso, especialmente de 0,001 a 60% en peso.

- 30 La cantidad del agente o concentrado usados depende del tipo y del origen de los insectos y del medio. La cantidad de uso óptima se puede determinar con el uso respectivamente de series de ensayos. No obstante, es en general suficiente usar de 0,0001 a 20% en peso, preferiblemente de 0,001 a 10% en peso del principio activo, referido al material que se va a proteger.

Como disolvente y/o diluyente sirve un disolvente o mezcla de disolventes químicos orgánicos y/o un disolvente o mezcla de disolventes químicos orgánicos oleaginosos, o poco volátiles de tipo oleaginoso y/o un disolvente o mezcla de disolventes químicos orgánicos polares y/o agua y dado el caso un emulsionante y/o humectante.

- 35 Como disolventes químicos orgánicos se usan preferiblemente disolventes oleaginosos o de tipo oleaginoso con un grado de evaporación de más de 35 y un punto de inflamación por encima de 30° C, preferiblemente por encima de 45° C. Como tales disolventes poco volátiles, insolubles en agua, oleaginosos y de tipo oleaginoso se usan aceites minerales correspondientes o sus fracciones aromáticas o mezclas de disolventes de contenido en aceite mineral, preferiblemente gasolina diluyente, vaselina y/o alquilbenceno.

- 40 De forma ventajosa sirve el uso de aceites minerales con un intervalo de ebullición de 170 a 220° C, gasolina diluyente con un intervalo de ebullición de 170 a 220° C, lubricante con un intervalo de ebullición de 250 a 350° C, vaselina o compuestos aromáticos de intervalo de ebullición de 160 a 280° C, aceite de terpentina y similares.

- 45 En una forma de realización preferida se usan hidrocarburos alifáticos líquidos con un intervalo de ebullición de 180 a 210° C o mezclas de alto punto de ebullición de hidrocarburos aromáticos y alifáticos con un intervalo de ebullición de 180 a 220° C y/o lubricante y/o monocloronaftalina, preferiblemente α -monocloronaftalina.

- 50 Los disolventes oleaginosos o de tipo oleaginoso poco volátiles orgánicos con un grado de evaporación superior a 35 y un punto de inflamación por encima de 30° C, preferiblemente por encima de 45° C, se pueden reemplazar parcialmente por disolventes químicos orgánicos muy volátiles o semivolátiles, con la condición de que la mezcla de disolventes presente igualmente un grado de evaporación superior a 35 y un punto de inflamación por encima de 30° C, preferiblemente por encima de 45° C y que la mezcla insecticida-fungicida sea soluble o emulsionable en esa mezcla de disolventes.

- 55 Según una forma de realización preferida se reemplaza una parte del disolvente o mezcla de disolventes químicos orgánicos o un disolvente o mezcla de disolventes químicos orgánicos polares alifáticos. Preferiblemente se pueden usar disolventes químicos orgánicos alifáticos que contienen grupos hidroxilo y/o éster y/o éter como, por ejemplo, glicoléter, ésteres o similares.

Como aglutinantes químicos orgánicos se usan en el marco de la presente invención las resinas plásticas conocidas diluibles en agua y/o solubles o dispersables o emulsionables en los disolventes químicos orgánicos usados y/o aceites secantes que se unen, especialmente aglutinantes compuestos por o que contienen una resina acrílica, una resina vinílica, por ejemplo, poli(acetato de vinilo), resina de poliéster, resina de policondensación o resina de

poliadición, resina de poliuretano, resina alquídica o resina alquídica modificada, resina fenólica, resina de hidrocarburos como resina de indeno-cumarona, resina de silicona, aceites vegetales desecantes y/o desecantes y/o aglutinantes físicamente secantes basados en una resina natural y/o plástica.

5 La resina plástica usada como aglutinante se puede usar en forma de una emulsión, dispersión o solución. Como aglutinantes se pueden usar también betunes o sustancias bituminosas hasta el 10% en peso. Adicionalmente se pueden usar colorantes, pigmentos, agentes deshidratantes, correctores del olor e inhibidores o agentes de protección contra la corrosión y similares conocidos.

10 Se prefiere de acuerdo con la invención como aglutinante químico orgánico al menos una resina alquídica o resina alquídica modificada y/o un aceite vegetal desecante en el agente o en el concentrado. Se prefieren usar de acuerdo con la invención resinas alquídicas con un contenido en aceite de más de 45% en peso, preferiblemente de 50 a 68% en peso.

15 El aglutinante citado se puede reemplazar total o parcialmente por un(a) (mezcla de) agentes de fijación o un(a) (mezcla de) plastificantes. Estos aditivos deberían impedir una volatilización de los principios activos así como una cristalización o precipitación. Preferiblemente se reemplaza de 0,01 a 30% del aglutinante (referido al 100% del aglutinante usado).

Los plastificantes provienen de las clases químicas de los ésteres de ácido ftálico como ftalato de dibutilo, dioctilo o bencilbutilo, ésteres de ácido fosfórico como fosfato de tributilo, ésteres de ácido adípico, como adipato de di(2-etilhexilo), estearatos como estearato de butilo o estearato de amilo, oleatos como oleato de butilo, glicerinéter o glicoléteres de alto peso molecular, ésteres de glicerina así como ésteres de ácido p-toluenosulfónico.

20 Los agentes de fijación se basan químicamente en polivinilalquiléteres como, por ejemplo, polivinilmetiléteres o cetonas como benzofenona, etilbenzofenona.

Como disolventes o diluyentes se tienen en cuenta especialmente también agua, dado el caso en mezcla con uno o más de los disolventes o diluyentes, emulsionantes y dispersantes químicos orgánicos anteriormente citados.

25 Se consigue una protección de la madera especialmente efectiva mediante procedimientos de impregnación a escala industrial, por ejemplo, a vacío, doble vacío o procedimientos a presión.

Los agentes listos para uso pueden contener dado el caso también otros insecticidas y dado el caso también uno o más fungicidas.

30 Como asociados de mezcla adicionales se tienen en cuenta preferiblemente los insecticidas y fungicidas citados en el documento WO 94/29268. Los compuestos citados en este documento son componentes expresos de la presente solicitud.

Pueden ser asociados de mezcla muy especialmente preferidos insecticidas como clorpirifós, foxima, silafluofina, alfametrina, ciflutrina, cipermetrina, deltametrina, permetrina, imidacloprid, NI-25, flufenoxurón, hexaflumurón, transflutrina, tiacloprida, metoxifenóxido y triflumurón,

35 así como fungicidas como epoxiconazol, hexaconazol, azaconazol, propiconazol, propiconazol, tebuconazol, ciproconazol, metconazol, imizalilo, diclorofluanida, tolilfluanida, 3-yodo-2-propinil-butilcarbamato, N-octil-isotiazolin-3-ona y 4,5-dicloro-N-octilisotiazolin-3-ona.

Al mismo tiempo se pueden usar los compuestos de acuerdo con la invención para la protección de objetos contra la incrustación, especialmente cascos de embarcaciones, tamices, redes, edificios, atracaderos y balizas que se encuentren en contacto con agua de mar o salobre.

40 La incrustación por oligoquetos sesiles, como serpúlidos así como por moluscos y especies del grupo de *Ledamorpha* (percebes), como distintas especies de *Lepas* y *Scalpellum*, o por especies del grupo de *Balanomorpha* (variolas marinas), como especies de *Balanus* o *Pollicipes*, aumenta la resistencia por rozamiento de embarcaciones y lleva como consecuencia a un mayor consumo de energía y además con la frecuente estancia en dique seco a un claro aumento de los costes de funcionamiento.

45 Además de la incrustación con algas, por ejemplo, *Ectocarpus sp.* y *Ceramium sp.*, es de especial relevancia especialmente la incrustación biológica con grupos de *entomostracos* sésiles, que se resumen con el nombre *Cirripectida* (cirripeces).

Se ha encontrado ahora de forma sorprendente que los compuestos de acuerdo con la invención solos o en combinación con otros principios activos presentan un efecto anti-incrustación reseñable (anti-incrustación).

50 Mediante uso de los compuestos de acuerdo con la invención solos o en combinación con otros principios activos se puede evitar el uso de metales pesados como, por ejemplo, sulfuros de bis(trialquilestaño), laurato de tri-*n*-butilestaño, cloruro de tri-*n*-butilestaño, óxido de cobre (I), cloruro de trietilestaño, tri-*n*-butil(2-fenil-4-clorofenoxi)-estaño, óxido de tributilestaño, disulfuro de molibdeno, óxido de antimonio, titanato de butilo polimérico, cloruro de fenil-(bispiridin)-bismuto, fluoruro de tri-*n*-butilestaño, etilenbistiocarbamato de manganeso, dimetilditiocarbamato de cinc, etilenbistiocarbamato de cinc, sales de cinc y de cobre de óxido de 2-piridiniltiol-1, etilenbistiocarbamato de bisdimetilditiocarbamoilcinc, óxido de cinc, etilen-bisdiocarbamato de cobre (I), tiocianato de cobre, naftenato de cobre y halogenuros de tributilestaño o reducir de forma decisiva la concentración de estos compuestos.

Las pinturas anti-incrustación listas para usar pueden contener dado el caso también otros principios activos, preferiblemente algicidas, fungicidas, herbicidas, molusquicidas u otros principios activos anti-incrustación.

Como asociados de combinación para los agentes anti-incrustación de acuerdo con la invención son adecuados preferiblemente:

algicidas como

5 2-*terc*-butilamino-4-ciclopropilamino-6-metiltio-1,3,5-triazina, diclorofeno, diurona, endotal, fentinacetato, isoproturona, metabenzotiazurona, oxifluorfeno, quinoclamina y terbutirina;

fungicidas como

S,S-dióxido de ciclohexilamida del ácido benzo[b]tiofencarboxílico, diclofluanida, fluorfolpet, carbamato de 3-yodo-2-propinil-butilo, tolilfluanida y azoles como

azaconazol, ciproconazol, epoxiconazol, hexaconazol, metconazol, propioconazol y tebuconazol;

10 molusquicidas como

fentinacetato, metaldehído, metiocarb, niclosamida, tiodicarb y trimetacarb,

o principios activos anti-incrustación convencionales como

15 4,5-dicloro-2-octil-4-isotiazolin-3-ona, diyodometilparatrisulfona, 2-(N,N-dimetiltiocarbamoiltio)-5-nitrotriazilo, sales de potasio, de cobre, de sodio y de cinc de óxido de 2-piridintiol-1, piridin-trifenilborano, tetrabutildistannoxano, 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)-piridina, 2,4,5,6-tetracloroisofaltonitrilo, disulfuro de tetrametiltiuram y 2,4,6-triclorofenilamleimidada.

Los agentes anti-incrustación usados contienen el principio activo de acuerdo con la invención de los compuestos de acuerdo con la invención en una concentración de 0,001 a 50% en peso, especialmente de 0,01 a 20% en peso.

20 Los agentes anti-incrustación de acuerdo con la invención contienen además los constituyentes habituales como se describen, por ejemplo, en Ungerer, *Chem. Ind.* 1985, 37, 730 a 732 y Williams, *Antifouling Marine Coatings*, Noyes Park Ridge, 1973.

Agentes de recubrimiento anti-incrustación contienen además de algicidas, fungicidas, molusquicidas y principios activos insecticidas de acuerdo con la invención especialmente aglutinantes.

25 Ejemplos de aglutinantes reconocidos son poli(cloruro de vinilo) en un sistema disolvente, caucho clorado en un sistema disolvente, resinas acrílicas en un sistema disolvente, especialmente en un sistema acuoso, sistemas de copolímeros de cloruro de vinilo/acetato de vinilo en forma de dispersiones acuosas o en forma de sistemas disolventes orgánicos, cauchos de butadieno/estireno/acrilonitrilo, aceites desecantes, como aceite de semilla de lino, ésteres resínicos o resinas duras modificadas en combinación con alquitrán o betunes, asfalto así como compuestos epoxi, pequeñas cantidades de caucho clorado, polipropileno clorado y resinas de vinilo.

30 Dado el caso los agentes de recubrimiento contienen también pigmentos inorgánicos, pigmentos orgánicos o colorantes, que son preferiblemente insolubles en agua de mar. Además los agentes de recubrimiento pueden contener materiales como colofonio para hacer posible una liberación controlada de los principios activos. Los agentes de recubrimiento pueden contener además plastificantes, agentes de modificación que influyen en las propiedades reológicas así como otros constituyentes habituales. También se pueden incorporar los compuestos de acuerdo con la invención o las mezclas anteriormente citadas en sistemas anti-incrustación auto-abrillantadores.

40 Los principios activos son adecuados también para el combate de parásitos animales, especialmente insectos, arácnidos y ácaros que se originan en espacios cerrados como, por ejemplo, viviendas, naves de fábricas, oficinas, cabinas de vehículos, entre otros. Estos se pueden usar para combatir estos parásitos solos o en combinación con otros principios activos y coadyuvantes en productos insecticidas para el hogar. Estos son efectivos contra especies sensibles y resistentes así como contra todos los estados de desarrollo. A esta plagas pertenecen:

Del orden de los escorpionideos, por ejemplo, *Buthus occitanus*.

Del orden de los acarinos, por ejemplo, *Argas persicus*, *Argas reflexus*, *Bryobia ssp.*, *Dermanyssus gallinae*, *Glyciphagus domesticus*, *Ornithodoros moubat*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Trombicula alfreddugesi*, *Neutrombicula autumnalis*, *Dermatophagoides pteronissimus*, *Dermatophagoides forinae*.

45 Del orden de los *Araneae*, por ejemplo, *Aviculariidae*, *Araneidae*.

Del orden de los opiliones, por ejemplo, *Pseudoscorpiones chelifer*, *Pseudoscorpiones cheiridium*, *Opiliones phalangium*.

Del orden de los isópodos, por ejemplo, *Oniscus asellus*, *Porcellio scaber*.

Del orden de los diplópodos, por ejemplo, *Blaniulus guttulatus*, *Polydesmus spp.*

50 Del orden de los quilópodos, por ejemplo, *Geophilus spp.*

Del orden de los ciguentomos, por ejemplo, *Ctenolepisma spp.*, *Lepisma saccharina*, *Lepismodes inquilinus*.

Del orden de los blatarios, por ejemplo, *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Blattella asahinai*, *Leucophaea maderae*, *Panchlora* spp., *Parcoblatta* spp., *Periplaneta australasiae*, *Periplaneta americana*, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*, *Supella longipalpa*.

Del orden de los Saltatoria, por ejemplo, *Acheta domesticus*.

- 5 Del orden de los dermápteros, por ejemplo, *Forficula auricularia*.

Del orden de los isópteros, por ejemplo, *Kaloterms* spp., *Reticuliterms* spp.

Del orden de los psocópteros, por ejemplo, *Lepinatus* spp., *Liposcelis* spp.

- 10 Del orden de los colópteros, por ejemplo, *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Dermestes* spp., *Latheticus oryzae*, *Necrobia* spp., *Ptinus* spp., *Rhizopertha dominica*, *Sitophilus granarius*, *Sitophilus oryzae*, *Sitophilus zeamais*, *Stegobium paniceum*.

Del orden de los dípteros, por ejemplo, *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes taeniorhynchus*, *Anopheles* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Chrysozona pluvialis*, *Culex quinquefasciatus*, *Culex pipiens*, *Culex tarsalis*, *Drosophila* spp., *Fannia canicularis*, *Musca domestica*, *Phlebotomus* spp., *Sarcophaga carnaria*, *Simulium* spp., *Stomoxys calcitrans*, *Tipula paludosa*.

- 15 Del orden de los lepidópteros, por ejemplo, *Achroia grisella*, *Galleria mellonella*, *Plodia interpunctella*, *Tinea cloacella*, *Tinea pellionella*, *Tineola bisselliella*.

Del orden de los sifonápteros, por ejemplo, *Ctenocephalides canis*, *Ctenocephalides felis*, *Pulex irritans*, *Tunga penetrans*, *Xenopsylla cheopis*.

- 20 Del orden de los himenópteros, por ejemplo, *Camponotus herculeanus*, *Lasius fuliginosus*, *Lasius niger*, *Lasius umbratus*, *Monomorium pharaonis*, *Paravespula* spp., *Tetramorium caespitum*.

Del orden de los anopluros, por ejemplo, *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*, *Phthirus pubis*.

Del orden de los heterópteros, por ejemplo, *Cimex hemipterus*, *Cimex lectularius*, *Rhodinus prolixus*, *Triatoma infestans*.

- 25 La aplicación en el campo de los insecticidas domésticos se realiza solo o en combinación con otros principios activos adecuados como ésteres de ácido fosfórico, carbamatos, piretroides, neonicotinoides, reguladores del crecimiento o principios activos de otras clases de insecticidas conocidas.

- 30 La aplicación se realiza en aerosoles, pulverizadores sin presión, por ejemplo, pulverizadores de bombeo y atomización, nebulizadores automáticos, nebulizadores, espumas, geles, productos de vaporización con placas vaporizadoras de celulosa o plástico, vaporizadores de líquido, vaporizadores de gel y membrana, vaporizadores con propelente, sistemas de vaporización sin energía o pasivos, papeles antipolillas, saquitos antipolillas y geles antipolillas, en forma de gránulos o polvos, en cebos dispersados o trampas con cebo.

Los compuestos de acuerdo con la invención se pueden usar en determinadas concentraciones o cantidades de uso también como herbicidas y microbicidas, por ejemplo como fungicidas, antimicóticos y bactericidas. Se puede usar dado el caso también como productos intermedios o preproductos para la síntesis de otros principios activos.

- 35 Los principios activos de acuerdo con la invención pueden usarse también como defoliantes, desecantes, agentes de destrucción vegetal y especialmente como agentes de destrucción de malas hierbas. Por malas hierbas se entiende en el sentido más amplio todas las plantas que crecen en lugares donde son indeseadas. Que las sustancias de acuerdo con la invención actúen como herbicidas totales o selectivos, depende esencialmente de las cantidades empleadas.

- 40 Los principios activos de acuerdo con la invención se pueden usar, por ejemplo, en las siguientes plantas:

Malas hierbas dicotiledóneas de los géneros: *Sinapis*, *Lepidium*, *Galium*, *Stellaria*, *Matricaria*, *Anthemis*, *Galinsoga*, *Chenopodium*, *Urtica*, *Senecio*, *Amaranthus*, *Portulaca*, *Xanthium*, *Convolvulus*, *Ipomoea*, *Polygonum*, *Sesbania*, *Ambrosia*, *Cirsium*, *Carduus*, *Sonchus*, *Solanum*, *Rorippa*, *Rotala*, *Lindernia*, *Lamium*, *Veronica*, *Abutilon*, *Emex*, *Datura*, *Viola*, *Galeopsis*, *Papaver*, *Centaurea*, *Trifolium*, *Ranunculus*, *Taraxacum*.

- 45 Cultivos dicotiledóneos de los géneros: *Gossypium*, *Glycine*, *Beta*, *Daucus*, *Phaseolus*, *Pisum*, *Solanum*, *Linum*, *Ipomoea*, *Vicia*, *Nicotiana*, *Lycopersicon*, *Arachis*, *Brassica*, *Lactuca*, *Cucumis*, *Cucurbita*.

- 50 Malas hierbas monocotiledóneas de los géneros: *Echinochloa*, *Setaria*, *Panicum*, *Digitaria*, *Phleum*, *Poa*, *Festuca*, *Eleusine*, *Brachiaria*, *Lolium*, *Bromus*, *Avena*, *Cyperus*, *Sorghum*, *Agropyron*, *Cynodon*, *Monochoria*, *Fimbristylis*, *Sagittaria*, *Eleocharis*, *Scirpus*, *Paspalum*, *Ischaemum*, *Sphenoclea*, *Dactyloctenium*, *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*, *Aegilops*, *Phalaris*.

Cultivos monocotiledóneos de los géneros: *Oryza*, *Zea*, *Triticum*, *Hordeum*, *Avena*, *Secale*, *Sorghum*, *Panicum*, *Saccharum*, *Ananas*, *Asparagus*, *Allium*.

El uso de los principios activos de acuerdo con la invención no está limitado sin embargo en modo alguno a estos géneros, sino que se extiende igualmente también a otras plantas.

De acuerdo con la invención, se pueden tratar todas las plantas y partes de planta. Por plantas se entienden, a este respecto, todas las plantas y poblaciones de plantas, como plantas silvestres deseadas y no deseadas o plantas de cultivo (incluyendo plantas de cultivo de aparición natural). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que pueden obtenerse mediante procedimientos de cultivo y optimización convencionales o mediante procedimientos biotecnológicos y de tecnología genética o combinaciones de estos procedimientos, incluyendo las plantas transgénicas e incluyendo las variedades de plantas protegibles por el derecho de protección de variedades o las variedades de plantas no protegibles. Por partes de planta deben entenderse todas las partes y órganos de la planta aéreos y subterráneos, como brote, hoja, flor y raíz, citándose por ejemplo hojas, agujas, tallos, troncos, flores, cuerpos fructíferos, frutos y semillas, así como raíces, tubérculos y rizomas. Pertencen a las partes de planta también productos de cosecha así como material de reproducción vegetativa y generativa, por ejemplo esquejes, tubérculos, rizomas, acodos y semillas.

El tratamiento de acuerdo con la invención de plantas y partes de planta con los principios activos se realiza directamente o mediante exposición a su entorno, hábitat o espacio de almacenamiento según los procedimientos de tratamiento habituales, por ejemplo, mediante inmersión, pulverización, vaporización, nebulización, dispersión, extensión y en material reproductivo, especialmente en semillas, además mediante envolturas de una o varias capas.

Los principios activos de acuerdo con la invención son adecuados dependiendo de la concentración para el control total de las malas hierbas, por ejemplo, en instalaciones industriales y ferroviarias, y en pasos y lugares con y sin vegetación arbórea. Igualmente, los principios activos de acuerdo con la invención pueden utilizarse para combatir malas hierbas en cultivos permanentes, por ejemplo, bosques, instalaciones de maderas decorativas, fruta, vino, cítricos, nueces, plátanos, café, té, goma, aceite de palma, cacao, bayas y lúpulo, de hierbas decorativas y deportivas y superficies de pasto, así como para el control selectivo de malas hierbas en cultivos anuales.

Los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención muestran una fuerte actividad herbicida y un amplio espectro de acción en la aplicación al suelo y a las partes aéreas de las plantas. Son adecuados a escala conocida también para combatir selectivamente malas hierbas monocotiledóneas y dicotiledóneas en cultivos monocotiledóneos y dicotiledóneos, tanto en procedimientos pre- como post-emergencia.

Los principios activos se pueden transformar en las formulaciones habituales como soluciones, emulsiones, polvos de pulverización, suspensiones, polvos, productos en polvo, pastas, polvos solubles, gránulos, concentrados de suspensión-emulsión, sustancias naturales y sintéticas impregnadas con principio activo, así como microencapsulaciones en sustancias poliméricas.

Estas formulaciones se preparan de modo conocido, por ejemplo, mediante mezclado de los principios activos con extensores, como disolventes líquidos y/o vehículos sólidos, eventualmente utilizando agentes tensioactivos como agentes de emulsión y/o agentes de dispersión y/o agentes generadores de espuma.

En el caso de empleo de agua como extensor, pueden usarse, por ejemplo, también disolventes orgánicos como coadyuvantes. Como disolventes líquidos se tienen en cuenta esencialmente: compuestos aromáticos como xileno, tolueno o alquilnaftaleno, compuestos aromáticos clorados e hidrocarburos alifáticos clorados como clorobenceno, cloroetileno o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos como ciclohexano o parafina, por ejemplo, fracciones de petróleo, aceites minerales y vegetales, alcoholes como butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres, cetonas como acetona, metilacetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, disolventes polares fuertes como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua.

Como vehículos sólidos se tienen en cuenta, por ejemplo: sales de amonio y polvos minerales naturales como caolín, arcilla, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas y polvos minerales sintéticos como sílice de alta dispersión, óxido y silicatos de aluminio; como vehículos sólidos para gránulos se tienen en cuenta, por ejemplo: rocas naturales rotas y fraccionadas como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita, así como gránulos sintéticos de polvos inorgánicos y orgánicos, así como gránulos de material orgánico como papel, serrín, cáscaras de coco, mazorcas de maíz y tallos de tabaco; como agentes emulsionantes y/o productores de espuma se tienen en cuenta, por ejemplo: agentes emulsionantes no ionogénicos y aniónicos, como éster de ácido graso y polioxietileno, éter de alcohol graso y polioxietileno, por ejemplo, alquilarilpoliglicoléteres, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, arilsulfonatos, así como hidrolizados de albúmina; como agentes de dispersión se tienen en cuenta, por ejemplo: lejías de lignina-sulfito y metilcelulosa.

Se pueden usar en las formulaciones adhesivos como carboximetilcelulosa, polímeros naturales y sintéticos en forma de polvo, grano o látex, como goma arábiga, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), así como fosfolípidos naturales como cefalinas y lecitinas y fosfolípidos sintéticos. Pueden ser otros aditivos aceites minerales y vegetales.

Se pueden usar colorantes como pigmentos inorgánicos, por ejemplo, óxido de hierro, óxido de titanio, azul de ferrocianuro y colorantes orgánicos como colorantes de alizarina, azoicos y deftalocianinas metálica, y oligonutrientes como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y cinc.

Las formulaciones contienen en general entre el 0,1 y el 95% en peso de principio activo, preferiblemente entre el 0,5 y el 90%.

Los principios activos de acuerdo con la invención se pueden usar como tales en sus formulaciones también en mezcla con herbicidas conocidos para combatir malas hierbas, siendo posible formulaciones preparadas o mezclas en tanque.

Para mezclas se tienen en cuenta herbicidas conocidos, por ejemplo

acetoclor, acifluorofeno (de sodio), aclonifeno, alaclor, aloxidim (de sodio), ametrina, amidochlor, amidosulfurón, anilofós, asulam, atrazina, azafenidina, azimsulfurón, benazolina (etilo), benfuresato, bensulfurón (metilo), bentazón,

benzofenap, benzoilprop (etilo), bialafós, bifenox, bispiribac (de sodio), bromobutida, bromofenoxim, bromoxinilo, butaclor, butroxidim, butilato, cafenestrol, caloxidim, carbetamida, carfentrazona (etilo), clometoxifeno, clorambeno, cloridazón, clorimurón (etilo), clornitrofenol, clorsulfurón, clortolurón, cinidón (etilo), cinmetilina, cinosulfurón, cletodim, clodinafop (propargilo), clomazona, clomeprop, clopiralida, clopirasulfurón (metilo), cloransulam (metilo), cumilurón, cianazina, ciburtrina, cicloato, ciclosulfamurón, cicloxidim, cihalofop (butilo), 2,4-D, 2,4-DB, desmedifam, dialato, dicamba, diclofop (metil), diclosulam, dietatil (etil), difenzoquat, diflufenicán, diflufenzopir, dimefurón, dimepiperato, dimetaclor, dimetametrina, dimetenamida, dimexiflam, dinitramina, difenamida, diquat, ditiopir, diurón, dimrón, epropodán, EPTC, esprocarb, etalfluralina, etametsulfurón (metilo), etofumesato, etoxifén, etoxisulfurón, etobenzanida, fenoxaprop (-P-etilo), flamprop (-isopropilo), flamprop (-isopropilo-L), flamprop (-metilo), flazasulfurón, fluazifop (-P-butilo), fluazolato, flucarbazona, flufenacet, flumetsulam, flumiclorac (-pentilo), flumioxazina, flumipropina, flumetsulam, fluometurón, fluorocloridona, fluoroglicofeno (-etilo), flupoxam, flupropacilo, flurpirsulfurón (-metilo, de sodio), flurenol (-butilo), fluridona, fluroxipir (-metil), fluprimidol, flurtamona, flutiacet (-metilo), flutiamida, fomesafén, glufosinato (-de amonio), glifosato (-isopropilamonio), halosafén, haloxifop (-etoxietilo), haloxifop(-P-metilo), hexazinona, imazametabenz(-metilo), imazametapir, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquín, imazetapir, imazosulfurón, yodosulfurón, ioxinilo, isopropalina, isoproturón, isourón, isoxabén, isoxaclortol, isoxaflutol, isoxapirifop, lactofén, lenacilo linurón, MCPA, MCPP, mefenacet, mesotriona, metamitrón, metazaclor, metabenzotiazurón, metobenzurón, metobromurón, (alfa-) metolaclor, metosulam, metoxurón, metribuzín, metsulfurón (-metilo), molinato, monolinurón, naproanilida, napropamida, neburón, nicosulfurón, norflurazón, orbencarb, orizalina, oxadiargilo, oxadiazón, oxasulfurón, oxaziclomefona, oxifluorofén, paraquat, ácido pelargónico, pendimetalina, pentoxazona, fenmedifam, piperofós, pretilaclor, primisulfurón (-metilo), prometrina, propaclor, propanilo, propaquizafop, propisoclor, propizamida, prosulfocarb, prosulfurón, piraflufeno (-etilo), pirazolato, pirazosulfurón (-etilo), pirazoxifén, piribenzoxim, piributicarb, piridato, piriminobac (-metilo), piritiobac (de sodio), quinclorac, quinmerac, quinoclamina, quizalofop (-P-etilo), quizalofop (-P-tefurilo), rimsulfurón, setoxidim, simazina, simetrina, sulcotriona, sulfentrazona, sulfometurón (-metilo), sulfosato, sulfosulfurón, tebutam, tebutiurón, tepraloxidim, terbutilazina, terbutrina, tenilclor, tiafluamida, tiazopir, tidiazimina, tifensulfurón (-metilo), tiobencarb, tiocarbazilo, tralcoxidim, trialato, triasulfurón, tribenurón (-metilo), triclopir, tridifano, trifluralina y trifloxisulfurón.

También es posible una mezcla con otros principios activos conocidos como fungicidas, insecticidas, acaricidas, nematocidas, sustancias protectoras frente a daños causados por aves, nutrientes de plantas y agentes de mejora de la estructura del suelo.

Los principios activos se pueden emplear como tales, en forma de sus formulaciones o de las formas de aplicación preparadas a partir de ellas mediante dilución adicional, como soluciones, suspensiones, emulsiones, polvos, pastas y gránulos listos para uso. La aplicación se efectúa de modo habitual, por ejemplo, mediante vertido, pulverización, atomización, dispersión.

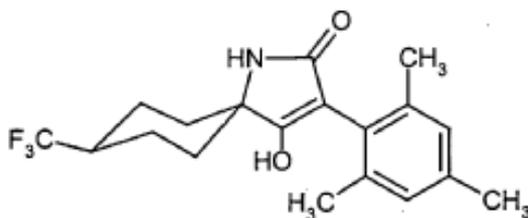
Los principios activos de acuerdo con la invención se pueden aplicar tanto pre- como post-emergencia de las plantas. Se pueden incorporar también antes de la siembra en el suelo.

La cantidad de principio activo empleada puede oscilar en un gran intervalo. Depende esencialmente del tipo de efecto deseado. Por lo general, las cantidades de aplicación se encuentran entre 1 g y 10 kg de principio activo por hectárea de superficie de suelo, preferiblemente entre 5 g y 5 kg por ha.

La preparación y el uso de los principios activos de acuerdo con la invención se desprende de los siguientes ejemplos.

Ejemplos de preparación:

Ejemplo (I-1-a-1)

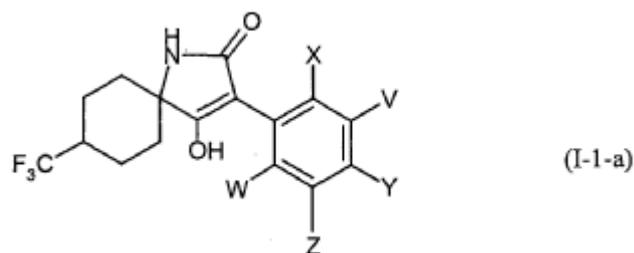


Se añaden por goteo a 7,4 g de terc-butilato de potasio en 30 ml de dimetilformamida (DMF) anhidra a 60° C, 9 g del compuesto según el ejemplo (II-1) en 20 ml DMF anhidra y se agita durante 2 h a 60°C. Luego se vierte la solución de reacción en 250 ml de agua enfriada con hielo, se acidifica de 0 a 10° C con ácido clorhídrico conc entrado hasta pH 2, se succiona y se seca.

El producto bruto se hierve, se filtra con succión y se seca en metil-terc-butiléter (MTBE)/n-hexano.

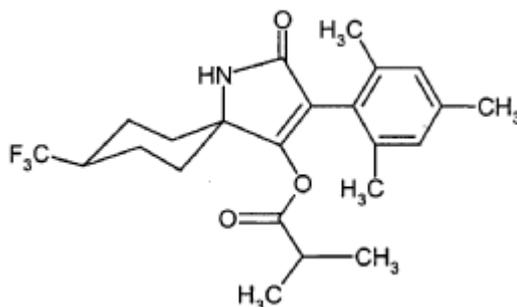
Rendimiento: 6,15 g (74 % del valor teórico); P.f.: > 250°C.

De forma análoga al ejemplo (I-1-a-1) y según los datos generales para la preparación se prepararon los siguientes compuestos de fórmula (I-1-a).



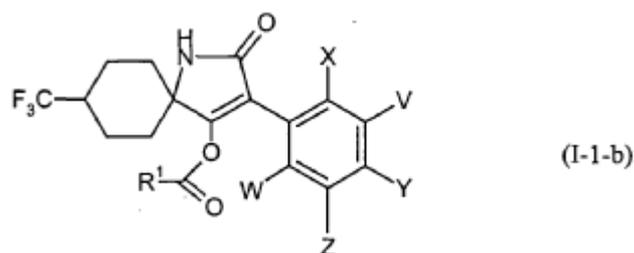
Ej. nº	V	W	X	Y	Z	P.f. °C	Isómero
I-1-a-2	H	H	CH ₃	H	CH ₃	245	β
I-1-a-3	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	175	β
I-1-a-4	H	Cl	Cl	CH ₃	H	>250	β
I-1-a-5	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	>250	β
I-1-a-6	H	CH ₃	CH ₃	Cl	H	>248	β
I-1-a-7	H	H	Br	H	CH ₃	212	β

Ejemplo (I-1-b-1)

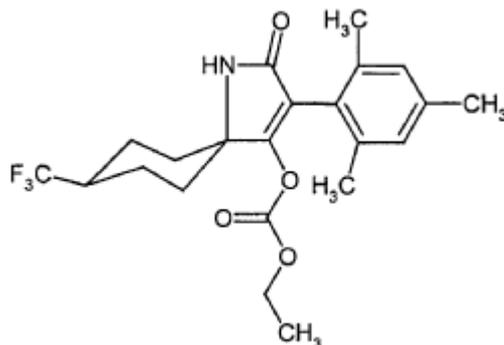


- 5 Se disponen 1,42 g del compuesto según el ejemplo (I-1-a-1) en 40 ml acetato de etilo anhidro, se adicionan 0,62 ml (4,4 mmol) de trietilamina y se añaden gota a gota a reflujo 0,46 ml (0,0046 mol) de cloruro de ácido isobutírico en 5 ml acetato de etilo anhidro. Después de 16 horas a reflujo se concentra la mezcla de reacción, se recoge el residuo en cloruro de metileno, se lava 2 veces con 30 ml de NaOH 0,5 N, se seca y se evapora. Se somete el residuo a cromatografía en gel de sílice con cloruro de metileno/acetato de etilo 3 : 1.
- 10 Rendimiento: 1,12 g (66 % del valor teórico); P.f.: > 240°C

De forma análoga al ejemplo (I-1-b-1) según las indicaciones generales para la preparación se prepararon los siguientes compuestos de fórmula (I-1-b).



Ej. nº	V	W	X	Y	Z	R ¹	P.f. °C	Isómero
I-1-b-2	H	H	CH ₃	H	CH ₃	i-C ₃ H ₇	>240	β
I-1-b-3	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	209	β
I-1-b-4	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	236	β

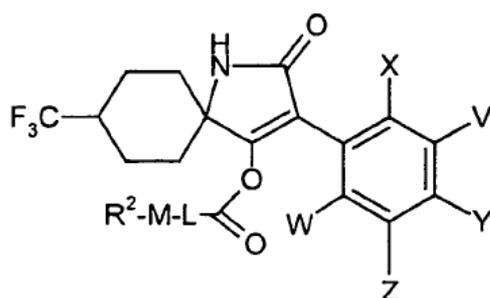
Ejemplo (I-1-c-1)

5 Se disponen 1,42 g del compuesto según el ejemplo (I-1-a-1) en 40 ml de cloruro de metileno anhidro, se adicionan 0,56 ml (4 mmol) de trietilamina y se añaden gota a gota de 10 a 20° C 0,4 ml (4 mmol) de éter etílico de ácido clorofórmico en 5 ml de cloruro de metileno anhidro. La reacción es seguida mediante cromatografía en capa fina.

Se concentra luego la mezcla de reacción, se recoge el residuo en cloruro de metileno, se lava 2 veces con 30 ml de NaOH 0,5 N, se seca y se evapora. Se somete el residuo a cromatografía en gel de sílice con cloruro de metileno / acetato de etilo 3:1.

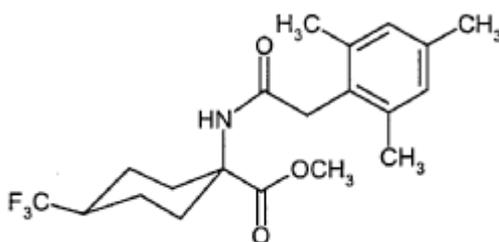
Rendimiento: 1,03 g (60 % del valor teórico); P.f.: = 208° C

10 De forma análoga al ejemplo (I-1-c-1) y según los datos generales para la preparación se prepararon los siguientes compuestos de fórmula (I-1-c).



(I-1-c)

Ej. nº	V	W	X	Y	Z	L	M	R ²	P.f. °C	Isómero
I-1-c-2	H	H	CH ₃	H	CH ₃	O	O	C ₂ H ₅	177	β
I-1-c-3	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	O	C ₂ H ₅	196	β
I-1-c-4	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	O	O	C ₆ H ₅ -CH ₂	167	β
I-1-c-5	H	CH ₃	Cl	Cl	H	O	O	C ₂ H ₅	214	β
I-1-c-6	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	O	O	C ₂ H ₅	183	β

Ejemplo II-1

15 Se disponen 7,86 g de clorhidrato de éster etílico del ácido 1-amino-4-trifluorometil-ciclohexano-1-carboxílico en 30 ml de acetonitrilo anhidro, se adicionan 13,8 g (0,1 mol) de carbonato de potasio molido y de 5 a 10° C se añaden por

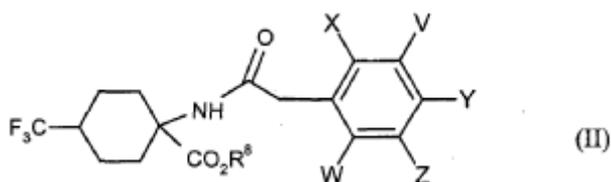
goteo 5,9 g de cloruro de ácido mesitileno-acético en 10 ml de acetonitrilo anhidro en el periodo de 10 min. Se agita 3 horas a temperatura ambiente.

Se vierte la solución de reacción en 200 ml de agua enfriada con hielo y se comprueba el valor del pH. Tras siembra se separa por filtración por succión el residuo y se recoge en cloruro de metileno, se seca y se evapora en rotavapor. Se purifica el residuo por cromatografía en gel de sílice con cloruro de metileno / acetato de etilo 10:1.

5

Rendimiento: 9,7 g (83,6 % del valor teórico); P.f.: = 148°C

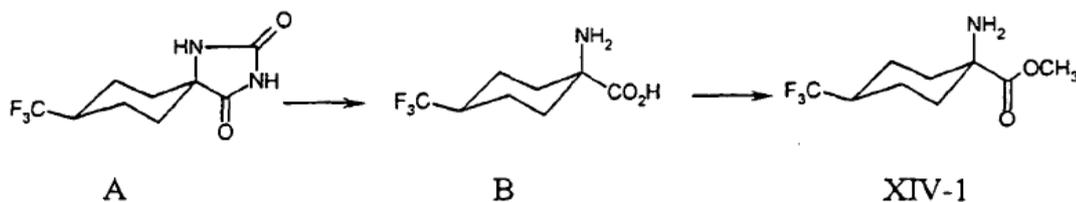
De forma análoga al ejemplo II-1 y según los datos generales para la preparación se prepararon los siguientes compuestos de fórmula (II).



Ej. nº	V	W	X	Y	Z	R ⁸	P.f. °C	Isómero
II-2	H	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	138	β
II-3	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	158	β
II-4	H	CH ₃	Cl	Cl	H	CH ₃	145	β
II-5	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	173	β
II-6	H	CH ₃	CH ₃	Cl	H	CH ₃	181	β
II-7	H	H	Br	H	CH ₃	CH ₃	139	β

10

Ejemplo XIV-1



Se disponen 113,33 g (1,18 mol) de carbonato de amonio en 337 ml de agua, se añaden 25,04 g (0,51 mol) de cianuro de sodio y se añaden por goteo 42,1 g (0,25 mol) de trifluorometil-ciclohexanon-4-ona en 379 ml de etanol. Se agita la solución de reacción durante 10 h de 55 a 60°C. A continuación se ajusta el valor del pH de la mezcla con ácido clorhídrico concentrado a pH 1-2 y se separa por filtración por succión el residuo y se lava con agua (49,3 g ≈ 83 % del valor teórico, P.f.: > 250°C). Se suspenden 48,7 g de la hidantoína A obtenida en 270 ml de solución de KOH al 30% y se agita 1 día a reflujo con gas protector. Se acidifica el preparado de reacción de 0 a 10°C con ácido clorhídrico concentrado hasta pH 5,2 a 5,3, se separa por filtración por succión el residuo. Se dispone luego el producto bruto B en 260 ml de metanol anhidro y se gotea de 0 a 5°C 21,3 ml (0,253 mol) de cloruro de tionilo. Se agita la suspensión durante 30 min. a 0°C, luego 8 h a 40°C. Se enfría el la mezcla de reacción de 0 a 5°C, se succiona el residuo, se lava con 15 ml de MeOH y se concentra y se hierve en 40 ml de metil-terc-butiléter, se enfría y se separa por filtración por succión el residuo y se seca. Se obtiene el compuesto de fórmula XIV-1.

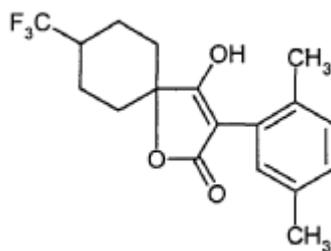
15

20

25

Rendimiento: 42,46 g (95 % del valor teórico), P.f.: 183°C.

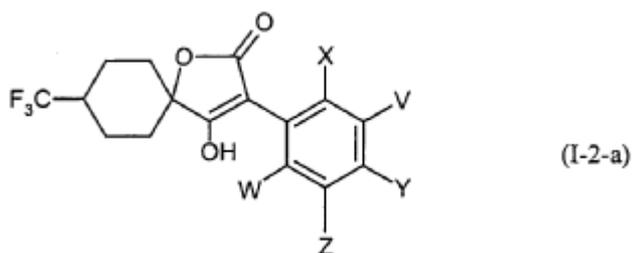
Ejemplo I-2-a-1



5 Se disuelven 10 mmol del compuesto según el ejemplo III-1 en 5 ml de DMF anhidro y se añaden gota a gota lentamente 12 ml de solución de KOtBu 1 M en DMF y se agita durante 48 h a temperatura ambiente. Se evapora el preparado en rotavapor, se disuelve el residuo en agua y se acidifica con ácido clorhídrico diluido y se agita durante 2 horas. Se succiona el residuo y se seca.

Rendimiento: 2,59 g (76 % del valor teórico), P.f.: 200 a 202°C.

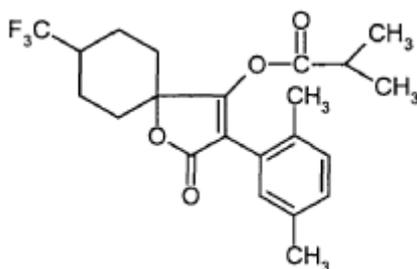
De forma análoga al ejemplo (I-2-a-I) y según los datos generales para la preparación se prepararon los siguientes compuestos de fórmula (I-2-a).



Ej. nº	V	W	X	Y	Z	P.f. °C
I-2-a-2	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	212-214
I-2-a-3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	159-161

10

Ejemplo I-2-b-1

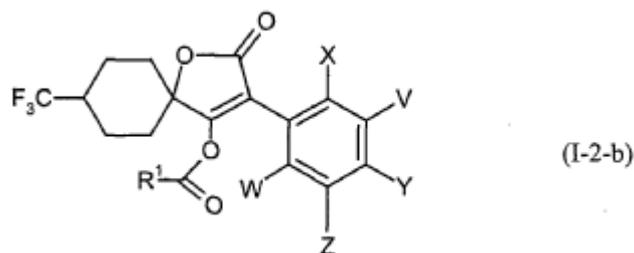


15 Se disponen 1,02 g (3 mmol) del compuesto según el ejemplo I-2-a-1 en 20 ml de diclorometano anhidro, se adicionan 0,32 g (3,2 mmol) de trietilamina y se añaden gota a gota a reflujo 0,33 g (3,1 mmol) de cloruro de ácido isobutírico en 5 ml de diclorometano anhidro. Después de 16 horas a reflujo se concentra el preparado, se recoge el residuo en diclorometano, se lava con NaOH 0,5 N, se seca y se evapora. Se purifica el residuo por cromatografía.

Rendimiento: 1,11 g (90 % del valor teórico), aceite.

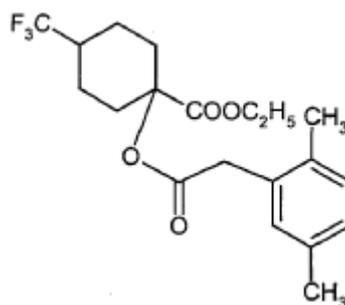
RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ = 1,05 (d, 6H, CH(CH₃)₂), 2,22, 2,29 (2s, 6H, Ph-CH₃), 2,61 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 6,89 (s(b), 1H, Ph-6H), 7,05-7,15 (m, 2H, Ph-3H, Ph-4-H) ppm.

20 De forma análoga al ejemplo (I-2-b-1) y según los datos generales para la preparación se prepararon los siguientes compuestos de fórmula (I-2-b).



Ej. nº	V	W	X	Y	Z	R ¹	P.f. °C
I-2-b-2	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	Aceite
I-2-b-3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	Aceite

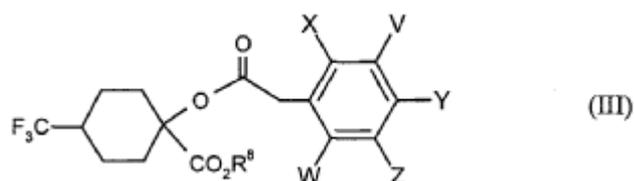
Ejemplo III-1



- 5 Se agitan 1,83 g (10 mmol) de cloruro de ácido 2,5-dimetilfenilacético y 2,4 g (10 mmol) de éster etílico del ácido 1-hidroxi-4-trifluorometilciclohexan-1-carboxílico a 140°C durante 8 h.

Se usó el producto tras análisis por CG/EM sin más purificación para la preparación del ejemplo I-2-a-1.

De forma análoga al ejemplo III-1 y según los datos generales para la preparación se prepararon los siguientes compuestos de fórmula (III).

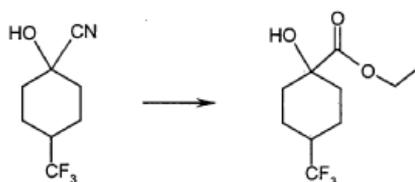


10

Ej. nº	V	W	X	Y	Z	R ⁸	P.f. °C
III-2*	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	Aceite
III-3*	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	Aceite

* Se usaron los compuestos tras análisis por CG/EM sin más purificación para la preparación de compuestos de fórmula I-2-a.

Ejemplo XX-1



Ejemplo XX-1

15

Se disuelven 55 g (0,284 mol) del compuesto anteriormente mostrado en 500 ml de etanol y se satura a -20°C con ácido clorhídrico. Se agita durante 2 h a 0°C y se lleva la mezcla de reacción en el periodo de 8 h hasta temperatura

ambiente. Se desgasifica, se concentra y se recoge el residuo en 500 ml de agua enfriada con hielo, se agita durante 1 h y a continuación se extrae con 500 ml de diclorometano. Se seca y se concentra la fase orgánica.

Rendimiento: 60 g (88 % del valor teórico), Kp (0,05 mbar) = 56°C

Ejemplos de aplicación

5 **Ejemplo A**

Ensayo con *Myzus*

Disolvente: 7 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

10 Para la preparación de un preparado de principio activo conveniente, se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades dadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua a la concentración deseada.

Se tratan por inmersión hojas de col (*Brassica oleracea*), que están infestadas por pulgón verde del melocotonero (*Myzus persicae*) con una preparación de principio activo de concentración deseada.

15 Después del tiempo deseado, se determina el efecto en %. A este respecto, 100% significa que todos los pulgones habían muerto; 0% significa que ningún pulgón había muerto.

En este ensayo, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran actividad sobresaliente frente al estado de la técnica:

Tabla A

Insectos que dañan plantas		
Ensayo con <i>Myzus</i>		
Principio activo, ejemplo nº	Concentración de principio activo en ppm	Grado de mortalidad en % tras 6 días
I-b-25 conocido del documento EP-A-596 298	1000	0
I-1-b-1 de acuerdo con la invención	1000	95
I-c-24 conocido del documento EP-A-596 298	1000	0
I-1-c-1 de acuerdo con la invención	1000	100
I-1-a-3 conocido del documento WO 97/36868	100	80
I-1-a-5 de acuerdo con la invención	100	100
I-1-a-1 conocido del documento WO 97/01535	1000	0
I-1-a-3 de acuerdo con la invención	1000	80
I-1-b-2 conocido del documento WO 97/01535	100	70
I-1-b-3 de acuerdo con la invención	100	95
I-2-a-2 conocido del documento WO 97/01535	1000	60
I-2-a-2 de acuerdo con la invención	1000	100

Ejemplo B

Ensayo con larvas de *Phaedon*

Disolvente: 7 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

5 Para la preparación de un preparado de principio activo conveniente, se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades dadas de disolvente y emulsionante, y se diluye el concentrado con agua que contiene emulsionante a la concentración deseada.

10 Se tratan hojas de col (*Brassica oleracea*) mediante inmersión en el preparado de principio activo de la concentración deseada y, se colocan encima larvas de escarabajo de la mostaza (*Phaedon cochleariae*) mientras estén las hojas aún húmedas.

Después del tiempo deseado, se determina el efecto en %. A este respecto, 100% significa que todas las larvas de escarabajo habían muerto. 0% significa que ninguna larva de escarabajo había muerto.

En este ensayo, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran actividad sobresaliente frente al estado de la técnica:

15 **Tabla B**

Insectos que dañan plantas		
Ensayo con larvas de <i>Phaedon</i>		
Principio activo, ejemplo nº	Concentración de principio activo en ppm	Grado de mortalidad en % tras 7 días
I-b-25 conocido del documento EP-A-596 298	100	60
I-1-b-1 de acuerdo con la invención	100	100
I-1-b-4 conocido del documento WO 98/05638	200	10
I-1-b-2 de acuerdo con la invención	200	100
I-1-b-4 conocido del documento WO 97/36868	1000	0
I-1-b-4 de acuerdo con la invención	1000	80
I-1-b-2 conocido del documento WO 97/01535	1000	80
I-1-b-3 de acuerdo con la invención	1000	100

Ejemplo D

Ensayo de *Aphis gossypii*

Disolvente: 7 partes en peso de dimetilformamida

20 Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

Para la preparación de un preparado de principio activo conveniente se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades dadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua que contiene emulsionante a la concentración deseada.

25 Se tratan por inmersión hojas de algodón (*Gossypium hirsutum*) que están fuertemente infestadas por el pulgón del algodón (*Aphis gossypii*) con la preparación de principio activo de la concentración deseada.

Después del tiempo deseado, se determina la mortalidad en %. A este respecto, 100% significa que todos los pulgones habían muerto; 0% significa que ninguno de los pulgones había muerto.

En este ensayo, por ejemplo, el siguiente compuesto de los ejemplos de preparación muestra actividad sobresaliente frente al estado de la técnica:

Tabla D

Insectos que dañan plantas		
Ensayo de <i>Aphis gossypii</i>		
Principio activo, ejemplo nº	Concentración de principio activo en ppm	Grado de mortalidad en % tras 6 días
I-1-b-4 conocido del documento WO 98/05638	200	0
I-1-b-2 de acuerdo con la invención	200	75

5

Ejemplo E

Ensayo de *Tetranychus* (resistente a OP / tratamiento de inmersión)

Disolvente: 7 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

10 Para la preparación de un preparado de principio activo conveniente, se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades dadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua que contiene emulsionante a la concentración deseada.

Se sumergen plantas de judías (*Phaseolus vulgaris*) que están fuertemente infestadas por todos los estados de la araña roja común (*Tetranychus urticae*) en un preparado de principio activo de la concentración deseada.

15 Después del tiempo deseado, se determina el efecto en %. A este respecto, 100% significa que todas las arañas habían muerto. 0% significa que ninguna araña había muerto.

En este ensayo, por ejemplo, el siguiente compuesto de los ejemplos de preparación muestra actividad sobresaliente frente al estado de la técnica:

Tabla E

Insectos que dañan plantas		
Ensayo de <i>Tetranychus</i> (resistente a OP / tratamiento de inmersión)		
Principio activo, ejemplo nº	Concentración de principio activo en ppm	Grado de mortalidad en % tras 6 días
I-1-b-4 conocido del documento WO 97/36868	10	0
I-1-b-4 de acuerdo con la invención	10	60

20

Ejemplo F

Ensayo de *Meloidogyne*

Disolvente: 7 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

25 Para la preparación de un preparado de principio activo conveniente, se mezcla 1 parte en peso de principio activo con la cantidad dada de disolvente y se diluye el concentrado con agua a la concentración deseada.

Se rellenan recipientes con arena, solución de principio activo, una suspensión de larvas y huevos de *Meloidogyne incognita* y semillas de lechuga. Las semillas de lechuga germinan y las plantas se desarrollan. En las raíces se forman agallas.

30 Después del tiempo deseado, se determina el efecto nematocida en función de la formación de agallas en %. A este

respecto, 100% significa que no se encontró agalla alguna; 0% significa que el número de agallas en las plantas tratadas corresponde al control no tratado.

En este ensayo, por ejemplo, el siguiente compuesto de los ejemplos de preparación muestra actividad sobresaliente frente al estado de la técnica:

5

Tabla F

Insectos que dañan plantas		
Ensayo de <i>Meloidogyne</i>		
Principio activo, ejemplo nº	Concentración de principio activo en ppm	Grado de mortalidad en % tras 6 días
I-2-a-7 conocido del documento WO 98/05638	20	0
I-2-a-1 de acuerdo con la invención	20	90

Ejemplo G

Ensayo de concentración límite / efecto sistémico en raíces

Insecto de ensayo: *Myzus persicae*

- 10 Disolvente: 4 partes en peso de acetona
 Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

Para la preparación de un preparado de principio activo conveniente, se mezcla 1 parte en peso de principio activo con la cantidad dada de disolvente, se añade la cantidad dada de emulsionante y se diluye el concentrado con agua a la concentración deseada.

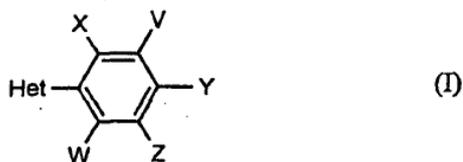
- 15 El preparado de principio activo se mezcla íntimamente con el suelo. A este respecto la concentración del principio activo no juega prácticamente papel alguno en el preparado, sólo es decisiva la cantidad en peso de principio activo por unidad de volumen de suelo, que se da en ppm (mg/l). Se rellenan tiestos de 250 ml con el suelo tratado y se plantan con habas pregerminadas. De este modo se puede captar del suelo el principio activo por las raíces de la planta y transportar a las hojas.
- 20 Para la detección del efecto sistémico en raíces se infestan después de 7 días las plantas con los animales de ensayo citados anteriormente y se realiza después de otros 8 días la evaluación mediante conteo o estimación de los animales muertos. De las cifras de mortalidad se deriva el efecto sistémico en raíz del principio activo. Esta es 100% si todos los animales de ensayo están muertos y del 0% si viven exactamente tantos insectos de ensayo como en el control no tratado.
- 25 De la tabla siguiente se desprenden principios activos, cantidades de uso y resultados:

Tabla G

Efecto sistémico en raíz	
<i>Myzus persicae</i>	
Principio activo, ejemplo nº	Grado de mortalidad en % en concentraciones de principio activo en ppm
I-a-11 conocido del documento EP-A-596 298	20 ppm = 100%
I-1-a-1 de acuerdo con la invención	1,25 ppm = 100%

REIVINDICACIONES

1. Compuestos de fórmula (I)



5 en la que

V representa hidrógeno, halógeno, alquilo o alcoxi,

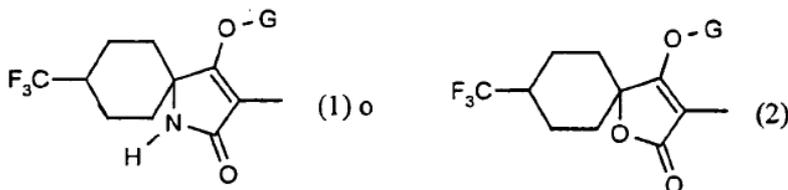
W representa hidrógeno, ciano, nitro, halógeno, alquilo, alquenoilo, alquinoilo, alcoxi, halogenoalquilo, halogenoalcoxi; fenilo, fenoxi, feniltio, fenilalcoxi o fenilalquiltio respectivamente sustituidos dado el caso,

10 X representa halógeno, alquilo, alquenoilo, alquinoilo, alcoxi, halogenoalquilo, halogenoalcoxi, ciano, nitro; fenilo, fenoxi, feniltio, fenilalquilo o fenilalquiltio respectivamente sustituidos dado el caso,

Y representa hidrógeno, halógeno, alquilo, alcoxi, halogenoalquilo, halogenoalcoxi, ciano o nitro,

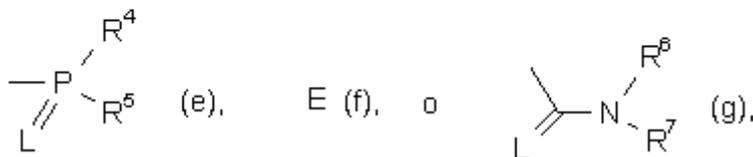
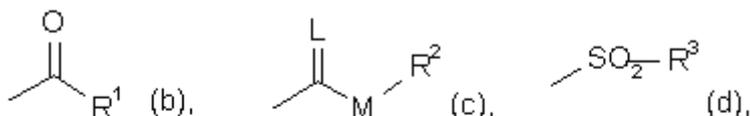
Z representa hidrógeno, halógeno, alquilo, alcoxi, halogenoalquilo, halogenoalcoxi, hidroxilo, ciano, nitro; o fenoxi, feniltio, hetarilo de 5 ó 6 miembros, hetariltio de 5 ó 6 miembros, fenilalquilo o fenilalquiltio respectivamente sustituidos dado el caso,

15 Het representa uno de los grupos



en los que

G representa hidrógeno (a) o uno de los grupos



20 en los que

E representa un ión metálico o un ión de amonio,

L representa oxígeno o azufre,

M representa oxígeno o azufre,

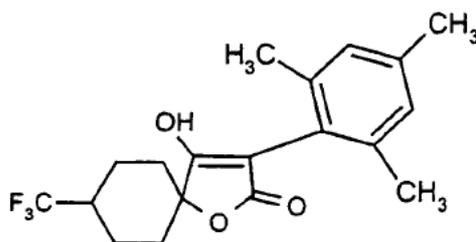
25 R¹ representa alquilo, alquenoilo, alcoxialquilo, alquiltioalquilo o polialcoxialquilo respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno o ciano, o cicloalquilo o heterociclilo respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno, alquilo o alcoxi, o fenilo, fenilalquilo, hetarilo, fenoxialquilo o hetariloxialquilo respectivamente sustituidos dado el caso,

R² representa alquilo, alquenoilo, alcoxialquilo o polialcoxialquilo respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno o ciano, o cicloalquilo, fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso,

R³, R⁴ y R⁵ representan independientemente uno de otro alquilo, alcoxi, alquilamino, dialquilamino, alquiltio, alqueniltio o cicloalquiltio respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno, o fenilo, bencilo, fenoxi o feniltio respectivamente sustituidos dado el caso,

5 R⁶ y R⁷ representan independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alqueno, alcoxi, alcoxilquilo respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno o ciano, fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso, o forman junto con el átomo de N al que están unidos un ciclo que contiene dado el caso oxígeno o azufre y dado el caso sustituido,

excepto el compuesto I-a-79 del documento EP 528 156



10 2. Compuestos de fórmula (I) según la reivindicación 1, en la que V representa hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆,

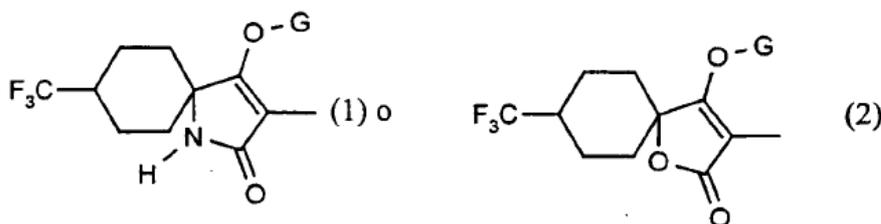
15 W representa hidrógeno, nitro, ciano, halógeno, alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆ o alquino C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆, halogenoalquilo C₁-C₄, halogenoalcoxi C₁-C₄, o fenilo, fenoxi, feniltio, fenilalcoxi C₁-C₄ o fenilalquil C₁-C₄-tio respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, halogenoalquilo C₁-C₄, halogenoalcoxi C₁-C₄, nitro o ciano,

20 X representa halógeno, alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆, halogenoalquilo C₁-C₄, halogenoalcoxi C₁-C₄, ciano, nitro o fenilo, fenoxi, feniltio, fenilalcoxi C₁-C₄ o fenilalquil C₁-C₄-tio respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, halogenoalquilo C₁-C₄, halogenoalcoxi C₁-C₄, nitro o ciano,

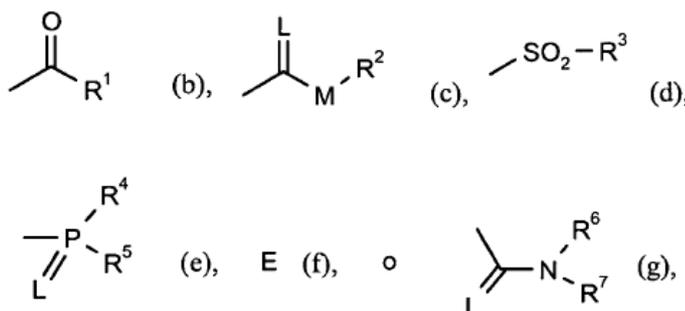
Y representa hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, halogenoalquilo C₁-C₄, halogenoalcoxi C₁-C₄, ciano o nitro,

25 Z representa hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, halogenoalquilo C₁-C₄, halogenoalcoxi C₁-C₄, hidroxilo, ciano, nitro o fenoxi, feniltio, tiazoliloxi, piridiloxi, pirimidiloxi, pirazoloxi, fenilalquil C₁-C₄-oxi o fenilalquil C₁-C₄-tio respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, halogenoalquilo C₁-C₄, halogenoalcoxi C₁-C₄, nitro o ciano, o

Het representa uno de los grupos



G representa hidrógeno (a) o representa uno de los grupos



30

en los que

E representa un ión metálico o un ión amonio,

L representa oxígeno o azufre y

M representa oxígeno o azufre,

5 R¹ representa alquilo C₁-C₂₀, alqueno C₂-C₂₀, alcoxi C₁-C₈-alquilo C₁-C₈, alquil C₁-C₈-tio-alquilo C₁-C₈ o poli-alcoxi C₁-C₈-alquilo C₁-C₈ respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno o ciano, o cicloalquilo C₃-C₈ sustituido dado el caso con halógeno, alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆, en el que dado el caso uno o dos grupos metileno no directamente adyacentes están reemplazados por oxígeno y/o azufre,

10 fenilo sustituido dado el caso con halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, halogenoalquilo C₁-C₆, halogenoalcoxi C₁-C₆, alquil C₁-C₆-tio o alquil C₁-C₆-sulfonilo,

fenil-alquilo C₁-C₆ sustituido dado el caso con halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, halogenoalquilo C₁-C₆ o halogenoalcoxi C₁-C₆,

hetarilo de 5 ó 6 miembros con uno o dos heteroátomos del grupo de oxígeno, azufre y nitrógeno sustituido dado el caso con halógeno o alquilo C₁-C₆,

15 fenoxi-alquilo C₁-C₆ sustituido dado el caso con halógeno o alquilo C₁-C₆ o

hetariloxi-alquilo C₁-C₆ de 5 ó 6 miembros con uno o dos heteroátomos del grupo de oxígeno, azufre y nitrógeno sustituido dado el caso con halógeno, amino o alquilo C₁-C₆,

R² representa alquilo C₁-C₂₀, alqueno C₂-C₂₀, alcoxi C₁-C₈-alquilo C₂-C₈ o poli-alcoxi C₁-C₈-alquilo C₂-C₈ respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno o ciano,

20 cicloalquilo C₃-C₈ sustituido dado el caso con halógeno, alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆ o

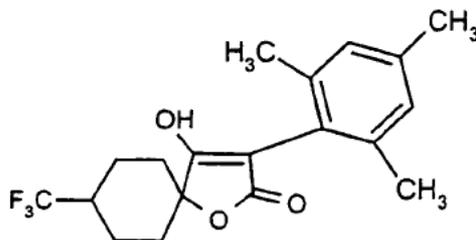
fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, halogenoalquilo C₁-C₆ o halogenoalcoxi C₁-C₆,

R³ representa alquilo C₁-C₈ sustituido dado el caso con halógeno o fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, halogenoalquilo C₁-C₄, halogenoalcoxi C₁-C₄, ciano o nitro,

25 R⁴ y R⁵ representan independientemente uno de otro alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, alquil C₁-C₈-amino, di-(alquil C₁-C₈)amino, alquil C₁-C₈-tio o alqueno C₃-C₈-tio, respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno, o fenilo, fenoxi o feniltio respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno, nitro, ciano, alcoxi C₁-C₄, halogenoalcoxi C₁-C₄, alquil C₁-C₄-tio, halogenoalquil C₁-C₄-tio, alquilo C₁-C₄ o halogenoalquilo C₁-C₄,

30 R⁶ y R⁷ representan independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₈, alcoxi C₁-C₈, alqueno C₃-C₈ o alcoxi C₁-C₈-alquilo C₂-C₈ respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno o ciano, fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno, alquilo C₁-C₈, halogenoalquilo C₁-C₈ o alcoxi C₁-C₈, o juntos representan un resto alqueno C₃-C₆ sustituido dado el caso con alquilo C₁-C₆, en el que está reemplazado dado el caso un grupo metileno por oxígeno o azufre,

excepto el compuesto I-a-75 del documento EP 528 156



35 3. Compuestos de fórmula (I) según la reivindicación 1, en la que

V representa hidrógeno, flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄.

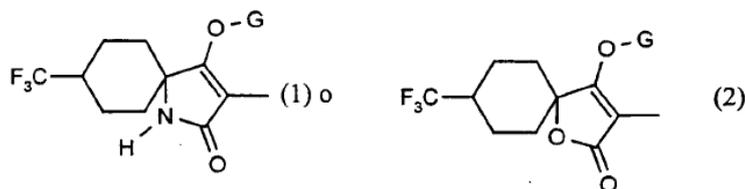
40 W representa hidrógeno, flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, halogenoalquilo C₁-C₂, halogenoalcoxi C₁-C₂,

X representa flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, halogenoalquilo C₁-C₂, halogenoalcoxi C₁-C₂, ciano o nitro,

Y representa hidrógeno, flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, halogenoalquilo C₁-C₂, halogenoalcoxi C₁-C₂, ciano o nitro,

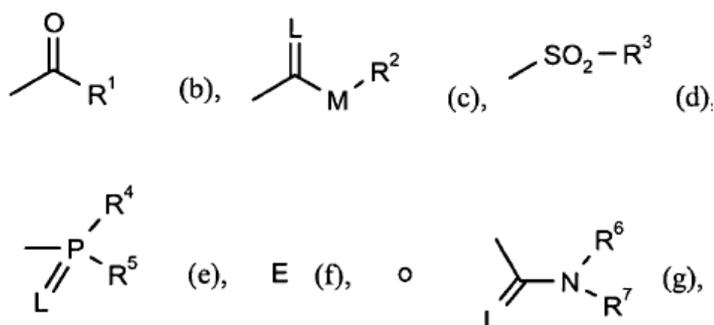
Z representa hidrógeno, flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, halogenoalquilo C₁-C₂, halogenoalcoxi C₁-C₂, hidroxilo, ciano, nitro o fenoxi o benciloxi respectivamente sustituidos dado el caso con flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, halogenoalquilo C₁-C₂, halogenoalcoxi C₁-C₂, nitro o ciano,

Het representa uno de los grupos



5

G representa hidrógeno (a) o representa uno de los grupos



en los que

E representa un ión metálico o un ión amonio,

10 L representa oxígeno o azufre y

M representa oxígeno o azufre,

15 R¹ representa alquilo C₁-C₁₆, alqueno C₂-C₁₆, alcoxi C₁-C₆-alquilo C₁-C₆, alquil C₁-C₆-tio-alquilo C₁-C₆ o poli-alcoxi C₁-C₆-alquilo C₁-C₆ respectivamente sustituidos dado el caso con flúor o cloro, o cicloalquilo C₃-C₇ sustituido dado el caso con flúor, cloro, alquilo C₁-C₅ o alcoxi C₁-C₅, en el que dado el caso uno o dos grupos metileno no directamente adyacentes están reemplazados por oxígeno y/o azufre,

fenilo sustituido dado el caso con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, halogenoalquilo C₁-C₃, halogenoalcoxi C₁-C₃, alquil C₁-C₄-tio o alquil C₁-C₄-sulfonilo,

fenil-alquilo C₁-C₄ sustituido dado el caso con flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, halogenoalquilo C₁-C₃ o halogenoalcoxi C₁-C₃,

20 pirazolilo, tiazolilo, piridilo, pirimidilo, furanilo o tienilo respectivamente sustituidos dado el caso con flúor, cloro, bormo o alquilo C₁-C₄,

fenoxi-alquilo C₁-C₅ sustituido dado el caso con flúor, cloro, bromo o alquilo C₁-C₄,

piridiloxi-alquilo C₁-C₅, pirimidiloxi-alquilo C₁-C₅ o tiazoliloxi-alquilo C₁-C₅ respectivamente sustituidos dado el caso con flúor, cloro, bromo, amino o alquilo C₁-C₄,

25 R² representa alquilo C₁-C₁₆, alqueno C₂-C₁₆, alcoxi C₁-C₆-alquilo C₂-C₆ o poli-alcoxi C₁-C₆-alquilo C₂-C₆ respectivamente sustituidos dado el caso con flúor o cloro,

cicloalquilo C₃-C₇ sustituido dado el caso con flúor, cloro, alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄ o

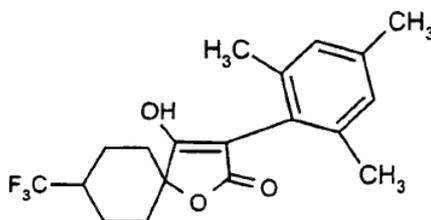
fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₃, halogenoalquilo C₁-C₃ o halogenoalcoxi C₁-C₃,

30 R³ representa alquilo C₁-C₆ sustituido dado el caso con flúor o cloro o fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso con flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, halogenoalcoxi C₁-C₂, halogenoalquilo C₁-C₂, ciano o nitro,

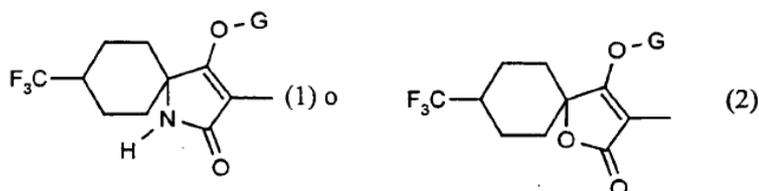
35 R⁴ y R⁵ representan independientemente uno de otro alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, alquil C₁-C₆-amino, di-(alquil C₁-C₆)amino, alquil C₁-C₆-tio o alqueno C₃-C₄-tio, respectivamente sustituidos dado el caso con flúor o cloro, o fenilo, fenoxi o feniltio respectivamente sustituidos dado el caso con flúor, cloro, bromo, nitro, ciano, alcoxi C₁-C₃, halogenoalcoxi C₁-C₃, alquil C₁-C₃-tio, halogenoalquil C₁-C₃-tio, alquilo C₁-C₃ o halogenoalquilo C₁-C₃,

5 R^6 y R^7 representan independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , cicloalquilo C_3-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , alqueno C_3-C_6 o alcoxi C_1-C_6 -alquilo C_2-C_6 respectivamente sustituidos dado el caso con flúor o cloro, fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso con flúor, cloro, bromo, halogenoalquilo C_1-C_5 , alquilo C_1-C_5 o alcoxi C_1-C_5 , o juntos representan un resto alqueno C_3-C_6 sustituido dado el caso con alquilo C_1-C_4 , en el que está reemplazado dado el caso un grupo metileno por oxígeno o azufre,

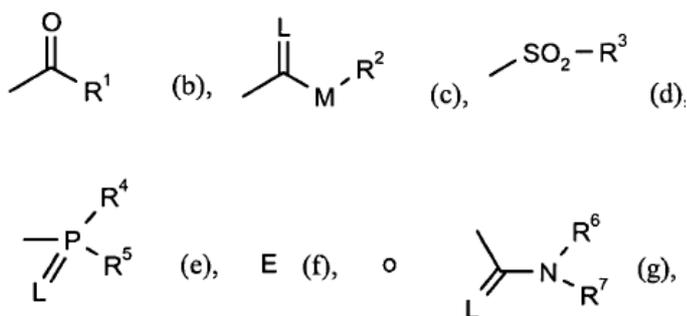
excepto el compuesto I-a-75 del documento EP 528 156



- 10 4. Compuestos de fórmula (I) según la reivindicación 1, en la que
 V representa hidrógeno, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, metoxi o etoxi,
 W representa hidrógeno, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, propilo, metoxi o etoxi,
 X representa flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, propilo, iso-propilo, metoxi, etoxi, propoxi, iso-propoxi, trifluorometilo, trifluorometoxi, difluorometoxi o ciano,
 15 Y representa hidrógeno, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, propilo, iso-propilo, terc-butilo, metoxi, etoxi, propoxi, iso-propoxi, trifluorometilo, trifluorometoxi, difluorometoxi, ciano o nitro,
 Z representa hidrógeno, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, propilo, iso-propilo, terc-butilo, metoxi, etoxi, propoxi, iso-propoxi, trifluorometilo, trifluorometoxi, difluorometoxi, ciano o nitro,
 Het representa uno de los grupos



G representa hidrógeno (a) o uno de los grupos



en los que

- E representa un ión metálico o un ión amonio,
 25 L representa oxígeno o azufre y
 M representa oxígeno o azufre,
 R^1 representa alquilo C_1-C_{14} , alqueno C_2-C_{14} , alcoxi C_1-C_4 -alquilo C_1-C_6 , alquil C_1-C_4 -tio-alquilo C_1-C_6 , polialcoxi C_1-C_4 -alquilo C_1-C_4 respectivamente sustituidos dado el caso con flúor o cloro, o cicloalquilo C_3-C_6

sustituido dado el caso con flúor, cloro, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, terc-butilo, metoxi, etoxi, n-propoxi o iso-propoxi, en el que están reemplazados dado el caso uno o dos grupos metileno no directamente adyacentes por oxígeno y/o azufre,

5 fenilo sustituido dado el caso con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, metoxi, etoxi, trifluorometilo, trifluorometoxi, metilo, etilitio, metilsulfonilo o etilsulfonilo,

bencilo sustituido dado el caso con flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, metoxi, etoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi,

furanilo, tienilo o piridilo respectivamente sustituidos dado el caso con flúor, cloro, bromo, metilo o etilo,

fenoxialquilo C₁-C₄ sustituido dado el caso con flúor, cloro, metilo o etilo o

10 piridiloxialquilo C₁-C₄, pirimidiloxialquilo C₁-C₄ o tiazoliloxialquilo C₁-C₄ respectivamente sustituidos dado el caso con flúor, cloro, amino, metilo o etilo.

R² representa alquilo C₁-C₁₄, alqueno C₂-C₁₄, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₂-C₆ o polialcoxi C₁-C₄-alquilo C₂-C₆, respectivamente sustituido dado el caso con flúor o cloro,

cicloalquilo C₃-C₆ sustituido dado el caso con flúor, cloro, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo o metoxi,

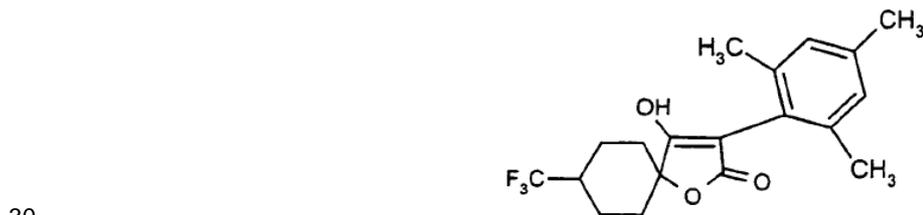
15 o fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso con flúor, cloro, ciano, nitro, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, metoxi, etoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi.

R³ representa metilo, etilo, propilo, iso-propilo, butilo, t-butilo respectivamente sustituidos dado el caso con flúor o cloro, o fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso con flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, iso-propilo, terc-butilo, metoxi, etoxi, iso-propoxi, trifluorometilo, trifluorometoxi, ciano o nitro.

20 R⁴ y R⁵ representan independientemente uno de otro alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alquil C₁-C₄-amino, di(alquil C₁-C₄)-amino o alquil C₁-C₄-tio respectivamente sustituidos dado el caso con flúor o cloro, o fenilo, fenoxi o feniltio respectivamente sustituidos dado el caso con flúor, cloro, bromo, nitro, ciano, metilo, metoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi.

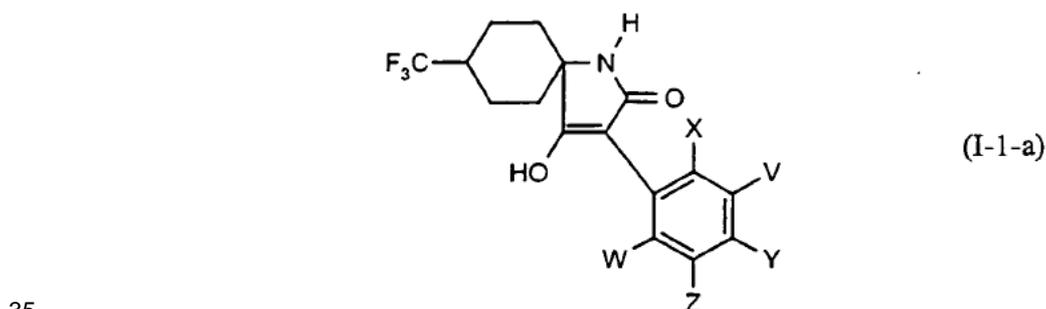
25 R⁶ y R⁷ representan independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₆, alcoxi C₁-C₄, alqueno C₃-C₄ o alcoxi C₁-C₄-alquilo C₂-C₄ respectivamente sustituidos dado el caso con flúor o cloro, fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso con flúor, cloro, bromo, metilo, metoxi o trifluorometilo, o juntos representan un resto alqueno C₅-C₆ dado el caso sustituido con metilo o etilo, en el que está reemplazado dado el caso un grupo metileno por oxígeno o azufre,

excepto el compuesto I-a-75 del documento EP 528 156



5. Procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula (I) según la reivindicación 1, caracterizado porque para la obtención de

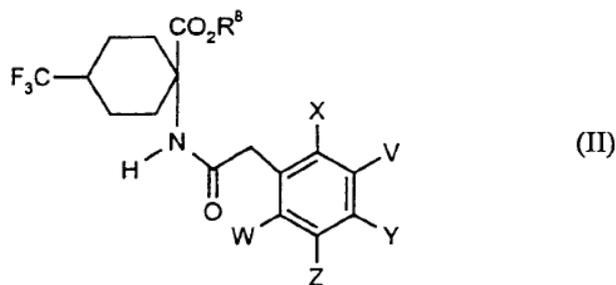
(A) compuestos de fórmula (I-1-a)



en la que

V, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente,

se condensan intramolecularmente compuestos de fórmula (II)



en la que

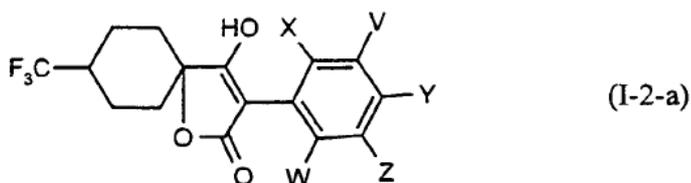
V, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente,

5 y

R⁸ representa alquilo,

en presencia de un diluyente y en presencia de una base,

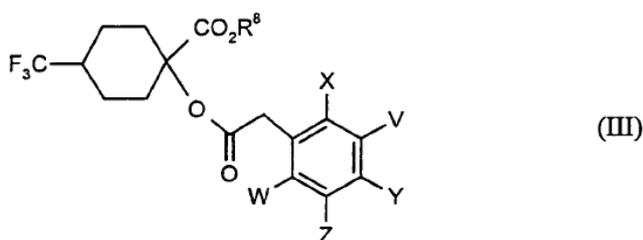
(B) compuestos de fórmula (I-2-a)



10 en la que

V, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente,

se condensan intramolecularmente compuestos de fórmula (III)



en la que

15 V, W, X, Y, Z y R⁸ tienen los significados dados anteriormente,

en presencia de un diluyente y en presencia de una base y los compuestos así obtenidos de fórmula (I-1-a) y (I-2-a) dado el caso se hacen reaccionar a continuación

(C) a) con compuestos de fórmula (IV)



20 en la que

R¹ tiene el significado dado anteriormente y

Hal representa halógeno

o

β) con compuestos de fórmula (V)



en la que

R^1 tiene el significado dado anteriormente,

5 dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un captor de ácido;

(D) con compuestos de fórmula (VI)

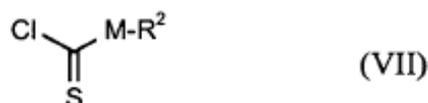


en la que

R^2 y M tienen los significados dados anteriormente,

10 dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un captor de ácido;

(E) con compuestos de fórmula (VII)



en la que

M y R^2 tienen los significados dados anteriormente,

15 dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un captor de ácido,

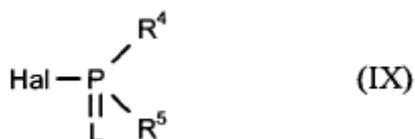
(F) con compuestos de fórmula (VIII)



en la que

20 R^3 tiene el significado anteriormente dado, dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un captor de ácido,

(G) con compuestos de fórmula (IX)



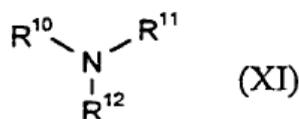
en la que

L, R^4 y R^5 tienen los significados dados anteriormente y

25 Hal representa halógeno,

dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un captor de ácido,

(H) con compuestos de fórmulas (X) o (XI)



en las que

Me representa un metal mono- o divalente,

t representa el número 1 ó 2 y

R¹⁰, R¹¹, R¹² representan independientemente unos de otros hidrógeno o alquilo,

5 dado el caso en presencia de un diluyente,

(I) α) con compuestos de fórmula (XII)

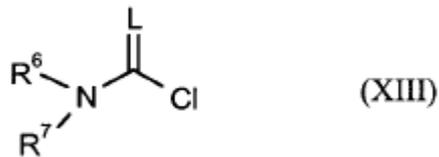


en la que

R⁶ y L tienen los significados dados anteriormente,

10 dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un catalizador o

β) con compuestos de fórmula (XIII)

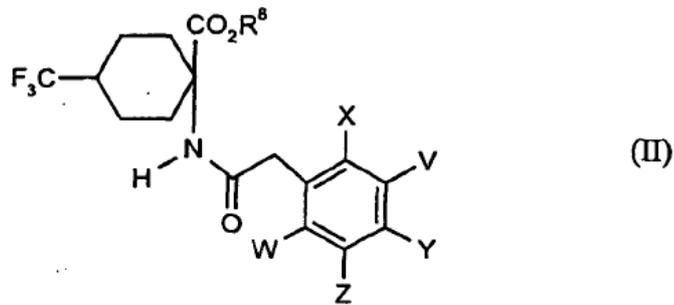


en la que

15 L, R⁶ y R⁷ tienen los significados dados anteriormente,

dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un captor de ácido.

6. Compuestos de fórmula (II)

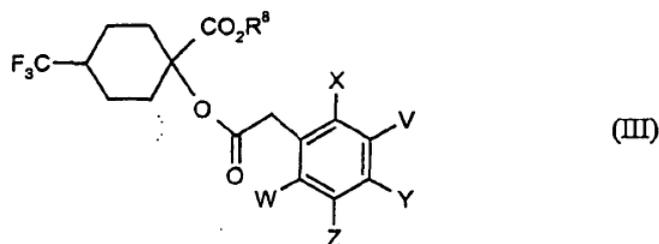


20 en la que

V, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente, y

R⁸ representa alquilo.

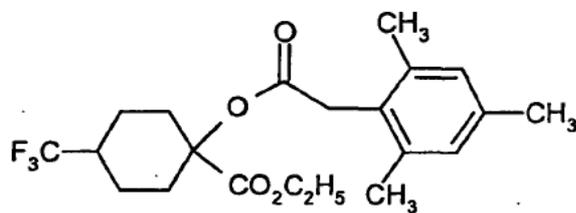
7. Compuestos de fórmula (III)



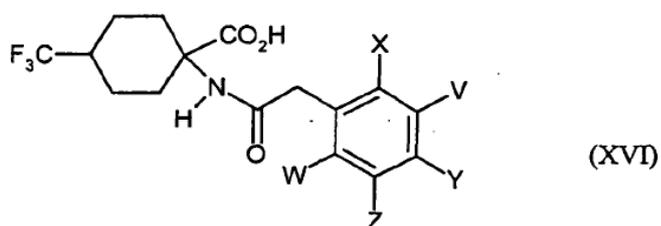
25

en la que

V, W, X, Y, Z y R⁸ tienen los significados dados anteriormente,
excepto el siguiente compuesto



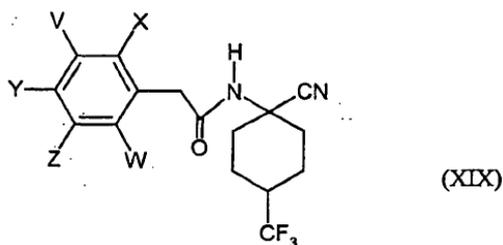
5 8. Compuestos de fórmula (XVI)



en la que

V, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente.

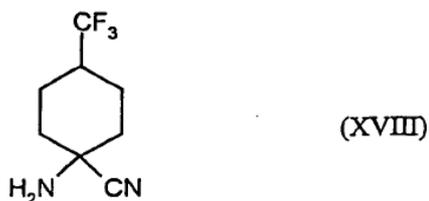
10 9. Compuesto de fórmula (XIX)



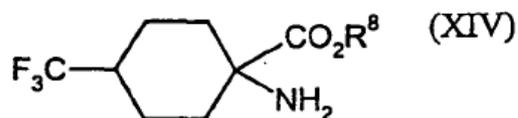
en la que

V, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente.

15 10. Compuestos de fórmula (XVIII)



11. Compuestos de fórmula (XIV)



en la que

R⁸ tiene los significados dados anteriormente.

5 12. Plaguicidas y/o herbicidas, caracterizados por un contenido de al menos un compuesto de fórmula (I) según la reivindicación 1.

13. Uso de compuestos de fórmula (I) según la reivindicación 1 para combatir plagas y malas hierbas excepto el uso para el tratamiento del cuerpo humano y animal.

10 14. Procedimiento para combatir plagas y malas hierbas, caracterizado porque se dejan actuar compuestos de fórmula (1) según la reivindicación 1 sobre plagas, plantas y/o su hábitat, excepto el uso para el tratamiento del cuerpo humano y animal.

15. Procedimiento para la preparación de plaguicidas y/o herbicidas, caracterizado porque se mezclan compuestos de fórmula (1) según la reivindicación 1 con extensores y/o agentes tensioactivos.

15

16. Uso de compuestos de fórmula (I) según la reivindicación 1 para fabricar plaguicidas y herbicidas.