

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 175**

51 Int. Cl.:
C07D 491/10 (2006.01) **A01N 43/08** (2006.01)
C07D 207/36 (2006.01) **A01N 43/12** (2006.01)
C07D 209/54 (2006.01)
C07D 309/14 (2006.01)
C07C 235/12 (2006.01)
C07C 235/10 (2006.01)
C07D 307/94 (2006.01)
C07C 69/74 (2006.01)
C07C 69/612 (2006.01)
A01N 43/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05728341 .8**
96 Fecha de presentación: **11.03.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1732930**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.12.2006**

54 Título: **Cetenoles cíclicos 2,4,6-fenil-sustituídos**

30 Prioridad:
25.03.2004 DE 102004014620

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.07.2012

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

72 Inventor/es:
**BRETSCHNEIDER, Thomas;
FISCHER, Reiner; GAERTZEN, Oliver;
KUNZ, Klaus; LEHR, Stefan;
FEUCHT, Dieter; LÖSEL, Peter;
MALSAM, Olga; BOJACK, Guido;
ARNOLD, Christian; AULER, Thomas;
HILLS, Martin, Jeffrey; KEHNE, Heinz y
ROSINGER, Chris**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

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).

ES 2 384 175 T3

DESCRIPCIÓN

Cetoenoles cíclicos 2,4,6-fenil-sustituídos

La presente invención se refiere a nuevos cetoenoles cíclicos 2,4,6-fenil-sustituídos, a varios procedimientos para su preparación y a su uso como pesticidas y/o herbicidas.

5 La invención se refiere además a nuevas combinaciones de principios activos herbicidas selectivos que contienen por un lado cetoenoles cíclicos 2,4,6-fenil-sustituídos y por otro lado al menos un compuesto que mejora la compatibilidad con plantas de cultivo y pueden usarse con resultados especialmente buenos para combatir selectivamente las malas hierbas en diversos cultivos de plantas útiles.

10 Se han descrito previamente propiedades farmacéuticas de 3-acil-pirrolidin-2,4-dionas (S. Suzuki *et al.* Chem. Pharm. Bull. 15 1120 (1967)). Además se sintetizaron N-fenilpirrolidin-2,4-dionas por R. Schmierer y H. Mildenberger (Liebigs Ann. Chem. 1985, 1095). No se describió una actividad biológica de estos compuestos.

15 En los documentos EP-A-0 262 399 y GB-A-2 266 888 se dan a conocer compuestos estructurados de manera similar (3-arilpirrolidin-2,4-dionas), de los cuales no se ha dado a conocer sin embargo ninguna acción herbicida, insecticida o acaricida. Con acción herbicida, insecticida o acaricida se conocen derivados de 3-aril-pirrolidin-2,4-diona bicíclicos, no sustituidos (documentos EP-A-355 599 y EP-A-415 211 y JP-A-12-053 670) así como derivados de 3-aril-pirrolidin-2,4-diona monocíclicos, sustituidos (documentos EP-A-377 893 y EP-A-442 077).

20 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 97/36868, WO 97/43275, WO 98/05638, WO 98/06721, WO 98/25928, WO 99/16748, WO 99/24437, WO 99/43649, WO 99/48869, WO 99/55673, WO 01/17972, WO 01/23354, WO 01/74770, WO 03/062244, WO 04/024688, WO 04/007448, WO 04/080962, WO 04/065366, DE-A-10326386).

25 Se sabe que determinados derivados de Δ^3 -dihidrofuran-2-ona sustituidos tienen propiedades herbicidas (véase el documento DE-A-4 014 420). La síntesis de los derivados de ácido tetrónico usados como compuestos de partida (tales como por ejemplo 3-(2-metil-fenil)-4-hidroxi-5-(4-fluorofenil)- Δ^3 -dihidro-furanona-(2)) se describe igualmente en el documento DE-A-4 014 420. Se conocen compuestos estructurados de manera similar sin indicación de una actividad insecticida y/o acaricida por la publicación Campbell *et al.*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1985, (8) 1567-76. Además se conocen derivados de 3-aril- Δ^3 -dihidrofuranona con propiedades herbicidas, acaricidas e insecticidas por los documentos EP-A-528 156, EP-A-0 647 637, 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 98/05638, WO 98/25928, WO 99/16748, WO 99/43649, WO 99/48869, WO 99/55673, WO 01/17972, WO 01/23354, WO 01/74770, WO 03/062244, WO 04/024688, WO 04/080962, DE-A-10326386. También se conocen derivados de 3-aril- Δ^3 -dihidrotiofenona (documentos WO 95/26 345, 96/25 395, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/36 868, WO 98/05638, WO 98/25928, WO 99/16748, WO 99/43649, WO 99/48869, WO 99/55673, WO 01/17972, WO 01/23354, WO 01/74770, WO 03/062244, WO 04/080962, DE-A-10326386).

35 Se conocen ya determinados derivados de fenil-pirona no sustituidos en el anillo de fenilo (véanse A.M. Chirazi, T. Kappe y E. Ziegler, Arch. Pharm. 309, 558 (1976) y K.-H. Boltze y K. Heidenbluth, Chem. Ber. 91,2849), no indicándose para estos compuestos una posible utilidad como pesticidas. Se describen derivados de fenil-pirona sustituidas en el anillo de fenilo con propiedades herbicidas, acaricidas e insecticidas en los documentos EP-A-588 137, WO 96/25 395, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/16 436, WO 97/19 941, WO 97/36 868, WO 98/05638, WO 99/43649, WO 99/48869, WO 99/55673, WO 01/17972 y WO 01/74770, WO 03/062244, WO 04/080962, DE-A-10326386.

45 Se conocen ya determinados derivados de 5-fenil-1,3-tiazina no sustituidos en el anillo de fenilo (véase E. Ziegler y E. Steiner, Monatsh. 95, 147 (1964), R. Ketcham, T. Kappe y E. Ziegler, J. Heterocycl. Chem. 10, 223(1973)), no indicándose para estos compuestos una posible aplicación como pesticidas. Se describen derivados de 5-fenil-1,3-tiazina sustituidos en el anillo de fenilo con acción herbicida, acaricida e insecticida en los documentos WO 94/14 785, WO 96/02 539, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/02 243, WO 97/36 868, WO 99/05638, WO 99/43649, WO 99/48869, WO 99/55673, WO 01/17972 y WO 01/74770, WO 03/062244, WO 04/080962, DE-A-10326386.

50 Se sabe que determinadas 2-arilciclopentandionas sustituidas tienen propiedades herbicidas, insecticidas y acaricidas (véanse por ejemplo los documentos US-4 283 348; 4 338 122; 4 436 666; 4 526 723; 4 551 547; 4 632 698; WO 96/01 798; WO 96/03 366, WO 97/14 667 así como WO 98/39281, WO 99/43649, WO 99/48869, WO 99/55673, WO 01/17972, WO 01/74770, WO 03/062244, WO 04/080962, DE-A-10326386. Además se conocen compuestos sustituidos de manera similar; 3-hidroxi-5,5-dimetil-2-fenilciclopent-2-en-1-ona por la publicación Micklefield *et al.*, Tetrahedron, (1992),7519-26 así como la sustancia natural involutina (-)-cis-5-(3,4-dihidroxifenil)-3,4-dihidroxi-2-(4-hidroxifenil)-ciclopent-2-en-onas por la publicación Edwards *et al.*, J. Chem. Soc. S, (1967), 405-9. Una acción insecticida o acaricida no se describe. Además se conoce a 2-(2,4,6-trimetilfenil)-1,3-indandiona por la publicación J. Economic Entomology, 66, (1973), 584 y la solicitud de patente DE-A 2 361 084, con indicación de

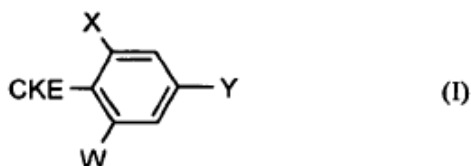
acciones herbicidas y acaricidas.

Se sabe que determinadas 2-arilciclohexanodionas sustituidas tienen propiedades herbicidas, insecticidas y acaricidas (documentos US-4 175 135, 4 209 432, 4 256 657, 4 256 658, 4 256 659, 4 257 858, 4 283 348, 4 303 669, 4351 666, 4 409 153, 4 436 666, 4 526 723, 4 613 617, 4 659 372, DE-A 2 813 341, así como Wheeler, T.N., J. Org. Chem. 44, 4906 (1979)), WO 99/43649, WO 99/48869, WO 99/55673, WO 01/17972, WO 01/74770, WO 03/062244, WO 04/080962, DE-A-103263 86.

Se sabe que determinadas 4-aril-pirazolidin-3,5-dionas sustituidas tienen propiedades acaricidas, insecticidas y herbicidas (véanse por ejemplo los documentos WO 92/16 510, EP-A-508 126, WO 96/11 574, WO 96/21 652, WO 99/47525, WO 01/17 351, WO 01/17 352, WO 01/17 353, WO 01/17 972, WO 01/17 973, WO 03/06 2244, WO 03/028 466, WO 04/080962, DE-A-10326386, DE-A-10331675.

Sin embargo, la actividad y el espectro de acción de estos compuestos no son siempre completamente satisfactorios, particularmente en caso de concentraciones y cantidades de uso bajas. Además, la compatibilidad con plantas de estos compuestos no es siempre suficiente.

Se encontraron ahora nuevos compuestos de fórmula (I)



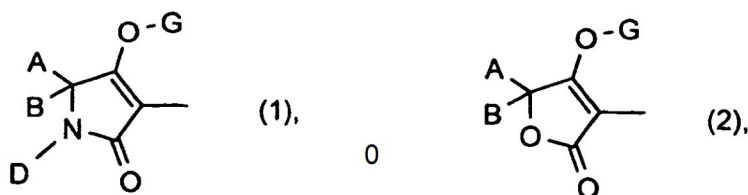
15 en la que

W representa destacadamente metoxilo, etoxilo, n-propoxilo, metoxi-etoxilo, ciclopropil-metoxilo,

X representa destacadamente cloro,

Y representa destacadamente metilo,

20 CKE representa destacadamente uno de los grupos



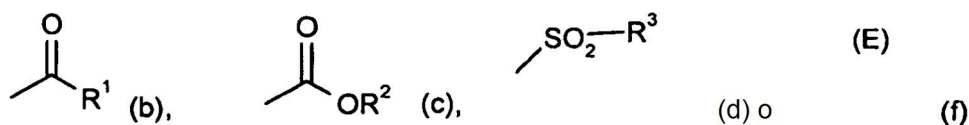
A representa destacadamente metilo, etilo, i-propilo, i-butilo o ciclopropilo,

25 B representa destacadamente hidrógeno, metilo o etilo o

A, B y el átomo de carbono al que están unidos representan destacadamente cicloalquilo C₅-C₆ saturado, en el que eventualmente un átomo de anillo está sustituido por oxígeno y que eventualmente está monosustituido con metilo o metoxilo,

D representa destacadamente hidrógeno, metilo o etilo,

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



E representa un ion amonio,

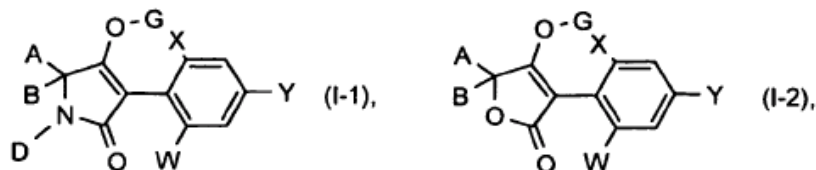
5 R¹ representa destacadamente alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₂-alquilo C₁, cicloalquilo C₃-C₆, (particularmente representa ciclopropilo o ciclohexilo), alquilo C₁-C₄ monosustituido con cloro o representa fenilo eventualmente monosustituido con cloro,

R² representa destacadamente alquilo C₁-C₈, alqueno C₃-C₆ o bencilo,

R³ representa destacadamente alquilo C₁-C₆.

10 Los compuestos de fórmula (I) pueden encontrarse, también dependiendo del tipo de sustituyentes, como isómeros geométricos y/u ópticos o mezclas de isómeros en distinta composición, que pueden separarse eventualmente de manera y modo habitual. Tanto los isómeros puros como las mezclas de isómeros, su preparación y uso así como agentes que contienen éstos son objeto de la presente invención. Sin embargo, a continuación se habla para simplificar siempre de compuestos de fórmula (I), aunque se quiere decir tanto los compuestos puros como eventualmente mezclas con distintas proporciones de compuestos isoméricos.

15 Considerando los significados (1) a (2) del grupo CKE resultan las siguientes estructuras principales (I-1) a (I-2):

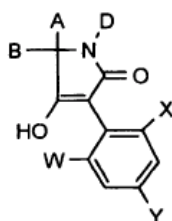


en las que

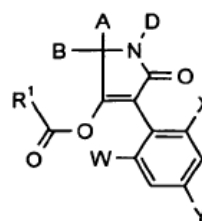
A, B, D, G, W, X e Y tienen el significado indicado anteriormente.

20 Considerando los diversos significados (a), (b), (c), (d), (f) del grupo G resultan las siguientes estructuras principales (I-1-a) a (I-1-d), y (I-1-f), cuando CKE representa el grupo (I),

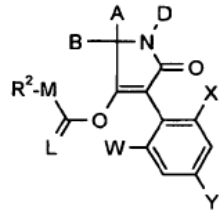
(I-1-a):



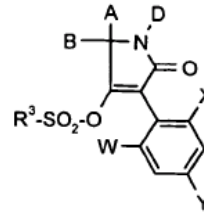
(I-1-b):



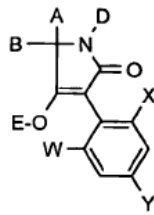
(I-1-e):



(I-1-d):



(I-1-f):

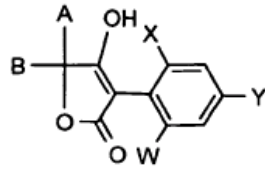


en las que

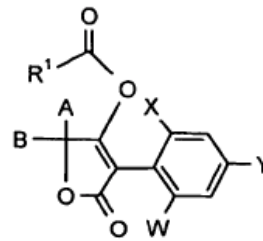
A, B, D, E, L, M, W, X, Y, R¹, R², R³ tienen los significados indicados anteriormente.

5 Considerando los diversos significados (a), (b), (c), (d), (f) del grupo G resultan las siguientes estructuras principales (I-2-a) a (I-2-d) y (I-2-f), cuando CKE representa el grupo (2),

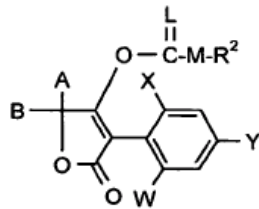
(I-2-a):



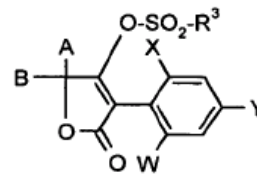
(I-2-b):



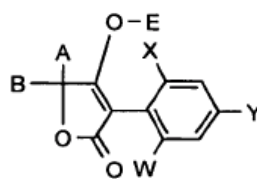
(I-2-c):



(I-2-d):



(I-2-f):

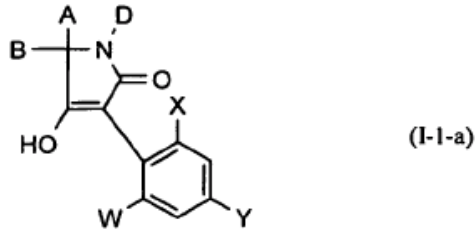


en las que

A, B, E, L, M, W, X, Y, R¹, R², R³ tienen el significado indicado anteriormente.

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

- 5 (A) se obtienen 3-fenilpirrolidin-2,4-dionas sustituidas o sus enoles de fórmula (I-1-a)

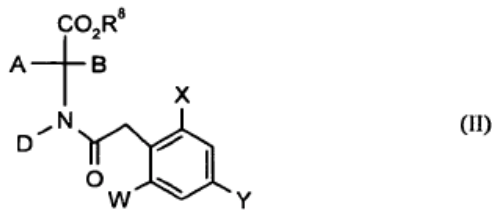


en la que

A, B, D, W, X e Y tienen los significados indicados anteriormente,

cuando se condensan intramolecularmente

- 10 ésteres de N-acilaminoácidos de fórmula (II)



en la que

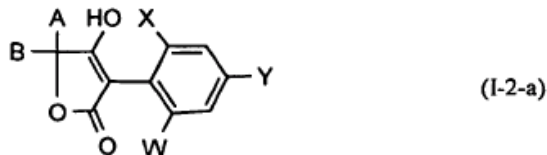
A, B, D, W, X e Y tienen los significados indicados anteriormente,

y

- 15 R⁸ representa alquilo (preferentemente alquilo C₁-C₆),

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

(B) Además se encontró que se obtienen derivados de 3-fenil-4-hidroxi-Δ³-dihidrofuranona sustituidos de fórmula (I-2-a)

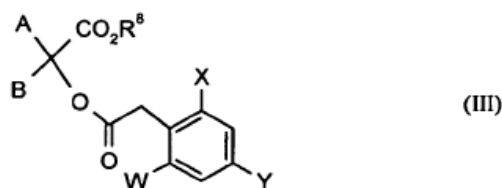


- 20 en la que

A, B, W, X e Y tienen los significados indicados anteriormente,

cuando se condensan intramolecularmente

ésteres de ácido carboxílico de fórmula (III)



en la que

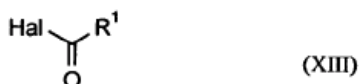
A, B, W, X, Y y R⁸ tienen los significados indicados anteriormente,

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

5 Además se encontró

(I) que se obtienen los compuestos de las fórmulas mostradas anteriormente (1-1-b) a (1-2-b), en las que A, B, D, R¹, W, X e Y tienen los significados indicados anteriormente, cuando se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas mostradas anteriormente (1-1-b) a (1-2-b), en las que A, B, D, W, X e Y tienen los significados indicados anteriormente, respectivamente

10 (α) con haluros de ácido de fórmula (XIII)



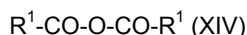
en la que

R¹ tiene el significado indicado anteriormente y

Hal representa halógeno (particularmente cloro o bromo)

15 o

(β) con anhídridos de ácidos carboxílicos de fórmula (XIV)



en la que

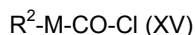
R¹ tiene el significado indicado anteriormente,

20 eventualmente en presencia de un diluyente y eventualmente en presencia de un aceptor ácido;

(J) que se obtienen los compuestos de las fórmulas mostradas anteriormente (1-1-c) a (1-2-c), en las que A, B, D, R², M, W, X e Y tienen los significados indicados anteriormente y L representa oxígeno, cuando se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas mostradas anteriormente (1-1-a) a (1-2-a), en las que A, B, D, W, X e Y tienen los significados indicados anteriormente, respectivamente

25

con ésteres de ácido clorofórmico de fórmula (XV)



en la que

R² tienen los significados indicados anteriormente,

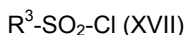
30 M representa oxígeno,

eventualmente en presencia de un diluyente y eventualmente en presencia de un aceptor ácido;

(L) que se obtienen compuestos de las fórmulas mostradas anteriormente (1-1-d) a (1-2-d), en las que A, B, D, R³, W, X e Y tienen los significados indicados anteriormente, cuando se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas mostradas anteriormente (1-1-a) a (1-2-a), en las que A, B, D, W, X e Y tienen los significados indicados anteriormente, respectivamente

35

con cloruros de ácido sulfónico de fórmula (XVII)



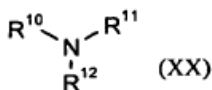
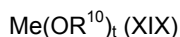
en la que

R^3 tiene el significado indicado anteriormente,

5 eventualmente en presencia de un diluyente y eventualmente en presencia de un aceptor ácido,

(N) que se obtienen compuestos de las fórmulas mostradas anteriormente (I-1-f) a (I-2-f), en las que A, B, D, E, W, X e Y tienen los significados indicados anteriormente, cuando se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a), en las que A, B, D, W, X e Y tienen los significados indicados anteriormente, respectivamente

10 con compuestos metálicos o aminas de fórmulas (XIX) o (XX)



en las que

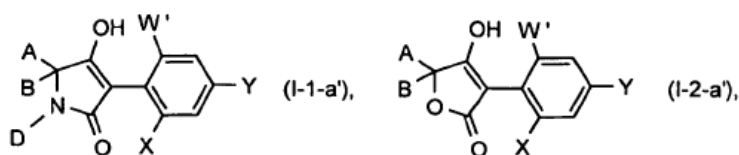
15 Me representa un metal mono o divalente (preferentemente un metal alcalino o alcalinotérreo tal como litio, sodio, potasio, magnesio o calcio),

t representa el número 1 ó 2 y

R^{10} , R^{11} , R^{12} independientemente entre sí representan hidrógeno o alquilo (preferentemente alquilo C_1-C_8),

eventualmente en presencia de un diluyente,

20 (P) que se obtienen compuestos de las fórmulas mostradas anteriormente (I-1-a) a (I-2-a), en las que A, B, D, W, X e Y tienen el significado indicado anteriormente, cuando se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a') a (I-2-a'), en las que A, B, D, X e Y tienen el significado mencionado anteriormente y W' preferentemente representa bromo



25 con alcoholes de fórmula



en la que

30 W tiene el significado indicado anteriormente, eventualmente en presencia de un diluyente, de una sal de Cu-I (por ejemplo CuBr, CuI) y de una base fuerte (por ejemplo hidruro de sodio, terc-butolato de potasio).

Además se encontró que los nuevos compuestos de fórmula (I) presentan una muy buena actividad como pesticidas, preferentemente como insecticidas, acaricidas y herbicidas.

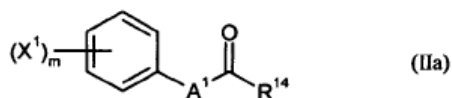
35 Sorprendentemente se encontró ahora también que determinados cetoenoles cíclicos, sustituidos en caso de uso conjunto con los compuestos que mejoran la compatibilidad con plantas de cultivos (sustancias protectoras/antídotos), descritos a continuación, impiden realmente bien el daño de las plantas de cultivo y pueden usarse de manera especialmente ventajosa como preparados de combinación de amplia acción para combatir de manera selectiva plantas no deseadas en cultivos de plantas útiles, como por ejemplo en cereales pero también maíz, soja y arroz.

El objeto de la invención son agentes herbicidas selectivos que contienen un contenido eficaz de una combinación de principios activos que comprende como componentes

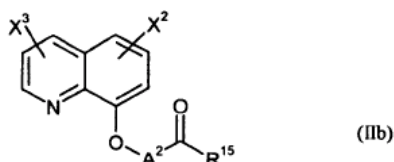
a') al menos un cetoenol cíclico, sustituido de fórmula (I), en la que CKE, W, X e Y tienen el significado indicado anteriormente y

5 (b') al menos un compuesto que mejora la compatibilidad con plantas de cultivo del siguiente grupo de compuestos:

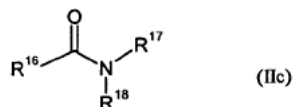
4-dicloroacetil-1-oxa-4-aza-espiro[4.5]-decano (AD-67, MON-4660), 1-dicloroacetil-hexahidro-3,3,8a-trimetilpirrolo[1,2-a]-pirimidin-6(2H)-ona (diciclonona, BAS-145138), 4-dicloroacetil-3,4-dihidro-3-metil-2H-1,4-benzoxazina (benoxacor), (éster 1-metil-hexílico) del ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-acético (cloquintocet-mexilo, véanse también compuestos relacionados en los documentos EP-A-86750, EP-A-94349, EP-A-191736, EP-A-492366), 3-(2-cloro-bencil)-1-(1-metil-1-fenil-etil)-urea (cumilurona), α -(cianometoximino)-fenilacetónitrilo (ciometrinilo), ácido 2,4-dicloro-fenoxiacético (2,4-D), ácido 4-(2,4-dicloro-fenoxi)-butírico (2,4-DB), 1-(1-metil-1-fenil-etil)-3-(4-metil-fenil)-urea (daimurona, dimrón), ácido 3,6-dicloro-2-metoxi-benzoico (dicamba), éster S-1-metil-1-fenil-etílico del ácido piperidin-1-tiocarboxílico (dimepiperato), 2,2-dicloro-N-(2-oxo-2-(2-propenil-amino)-etil)-N-(2-propenil)-acetamida (DKA-24), 2,2-dicloro-N,N-di-2-propenil-acetamida (diclormida), 4,6-dicloro-2-fenil-pirimidina (fenclorim), éster etílico del ácido 1-(2,4-diclorofenil-5-triclorometil-1H-1,2,4-triazol-3-carboxílico (fenclorazol-etilo, véanse también compuestos relacionados en los documentos EP-A-174562 y EP-A-346620), éster fenilmetílico del ácido 2-cloro-4-trifluorometil-tiazol-5-carboxílico (flurazol), 4-cloro-N-(1,3-dioxolan-2-il-metoxi)- α -trifluoroacetofenoxima (fluxofenim), 3-dicloroacetil-5-(2-furanil)-2,2-dimetil-oxazolidina (furilazol, MON-13900), -4,5-dihidro-5,5-difenil-3-isoxazol carboxilato de etilo (isoxadifeno-etilo, véanse también compuestos relacionados en el documento WO-A-95/07897), 3,6-dicloro-2-metoxilbenzoato de 1-(etoxicarbonil)-etilo (lactidiclor), ácido (4-cloro-*o*-toliloxi)-acético (MCPA), ácido 2-(4-cloro-*o*-toliloxi)-propiónico (mecoprop), 1-(2,4-dicloro-fenil)-4,5-dihidro-5-metil-1H-pirazol-3,5-dicarboxilato de dietilo (mefenpir-dietilo, véanse también compuestos relacionados en el documento WO-A-91/07874) 2-diclorometil-2-metil-1,3-dioxolano (MG-191), 1-oxa-4-azaespiro-[4.5]decano-4-carboditioato de 2-propenilo (MG-838), anhídrido del ácido 1,8-naftálico, α -(1,3-dioxolan-2-il-metoximino)-fenilacetónitrilo (oxabetrinilo), 2,2-dicloro-N-(1,3-dioxolan-2-il-metil)-N-(2-propenil)-acetamida (PPG-1292), 3-dicloroacetil-2,2-dimetil-oxazolidina (R-28725), 3-dicloroacetil-2,2,5-trimetil-oxazolidina (R-29148), ácido 4-(4-cloro-*o*-tolil)-butírico, ácido 4-(4-clorofenoxi)-butírico, ácido difenilmetoxiacético, éster metílico del ácido difenilmetoxiacético, éster etílico del ácido difenilmetoxiacético, éster metílico del ácido 1-(2-cloro-fenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-carboxílico, éster etílico del ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-metil-1H-pirazol-3-carboxílico, éster etílico del ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-isopropil-1H-pirazol-3-carboxílico, éster etílico del ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-(1,1-dimetil-etil)-1H-pirazol-3-carboxílico, éster etílico del ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-carboxílico (véanse también compuestos relacionados en los documentos EP-A-269806 y EP-A-333131), éster etílico del ácido 5-(2,4-dicloro-bencil)-2-isoxazolin-3-carboxílico, éster etílico del ácido 5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxílico, éster etílico del ácido 5-(4-fluoro-fenil)-5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxílico (véanse también compuestos relacionados en el documento WO-A-91/08202), éster (1,3-dimetil-but-1-ílico) del ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-acético, éster 4-aliloxi-butílico del ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-acético, éster 1-aliloxi-prop-2-ílico del ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-acético, éster metílico del ácido 5-cloro-quinoxalin-8-oxi-acético, éster etílico del ácido 5-cloro-quinolin-8-oxiacético, éster alílico del ácido 5-cloro-quinoxalin-8-oxi-acético, éster 2-oxo-prop-1-ílico del ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-acético, éster dietílico del ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-malónico, éster dialílico del ácido 5-cloro-quinoxalin-8-oxi-malónico, éster dietílico del ácido 5-cloroquinolin-8-oxi-malónico (véanse también compuestos relacionados en el documento EP-A-582198), ácido 4-carboxi-croman-4-il-acético (AC-304415, véase el documento EP-A-613618), ácido 4-cloro-fenoxi-acético, 3,3'-dimetil-4-metoxi-benzofenona, 1-bromo-4-clorometilsulfonil-benceno, 1-[4(N-2-metoxibenzoilsulfamoil)-fenil]-3-metil-urea (conocido como N-(2-metoxil-benzoil)-4-[(metilamino-carbonil)-amino]-bencenosulfonamida), 1-[4-(N-2-metoxibenzoilsulfamoil)-fenil]-3,3-dimetil-urea, 1-[4-(N-4,5-dimetilbenzoilsulfamoil)-fenil]-3-metil-urea, 1-[4-(N-naftilsulfamoil)-fenil]-3,3-dimetil-urea, N-(2-metoxi-5-metil-benzoil)-4-(ciclopropilaminocarbonil)-bencenosulfonamida, y/o uno de los siguientes compuestos definidos mediante las fórmulas generales de fórmula general (IIa)



50 o de fórmula general (IIb)



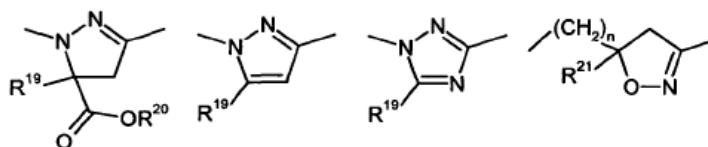
o de fórmula (IIc)



en las que

m representa un número 0, 1, 2, 3, 4 ó 5,

5 A¹ representa una agrupación heterocíclica divalente descrita a continuación,



n representa un número 0, 1, 2, 3, 4 ó 5,

A² representa alcanodiilo con 1 ó 2 átomos de carbono eventualmente sustituido con alquilo C₁-C₄ y/o alcoxi C₁-C₄-carbonilo y/o alquenilo C₁-C₄-carbonilo,

10 R¹⁴ representa hidroxilo, mercapto, amino, alcoxilo C₁-C₆, alquiltio C₁-C₆, alquilamino C₁-C₆ o di-(alquil C₁-C₄)-amino,

R¹⁵ representa hidroxilo, mercapto, amino, alcoxilo C₁-C₇, alquenilo C₁-C₆, alquenilo C₁-C₆-alcoxilo C₁-C₆, alquiltio C₁-C₆, alquilamino C₁-C₆ o di-(alquil C₁-C₄)-amino,

15 R¹⁶ representa alquilo C₁-C₄ eventualmente sustituido con flúor, cloro y/o bromo,

R¹⁷ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆ o alquinilo C₂-C₆ respectivamente, eventualmente sustituido con flúor, cloro y/o bromo, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₄, dioxolanil-alquilo C₁-C₄, furilo, furil-alquilo C₁-C₄, tienilo, tiazolilo, piperidinilo o alquilo C₁-C₄,

20 R¹⁸ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆ o alquinilo respectivamente, fenilo eventualmente sustituido con flúor, cloro y/o bromo C₂-C₆, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₄, di-oxolanil-alquilo C₁-C₄, furilo, furil-alquilo C₁-C₄, tienilo, tiazolilo, piperidinilo eventualmente sustituido con flúor, cloro y/o bromo o fenilo eventualmente sustituido con flúor, cloro y/o bromo o alquilo C₁-C₄, o R¹⁷ y R¹⁸ también juntos representan alcanodiilo C₃-C₆ o oxaalcanodiilo C₂-C₅ eventualmente sustituido con alquilo C₁-C₄ respectivamente, fenilo, furilo, un anillo de benceno condensado o con dos sustituyentes, que junto con el átomo de C al que están unidos forman un carbociclo de 5 ó 6 miembros,

25 R¹⁹ representa hidrógeno, ciano, halógeno, o representa alquilo C₁-C₄; cicloalquilo C₃-C₆ o fenilo respectivamente, eventualmente sustituido con flúor, cloro y/o bromo,

R²⁰ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆ o tri-(alquil C₁-C₄)-sililo respectivamente, eventualmente sustituido con hidroxilo, ciano, halógeno o alcoxilo C₁-C₄,

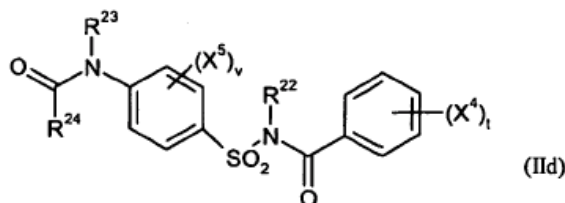
30 R²¹ representa hidrógeno, ciano, halógeno, o representa alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₆ o fenilo respectivamente, eventualmente sustituido con flúor, cloro y/o bromo,

X¹ representa nitro, ciano, halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄ o haloalcoxilo C₁-C₄,

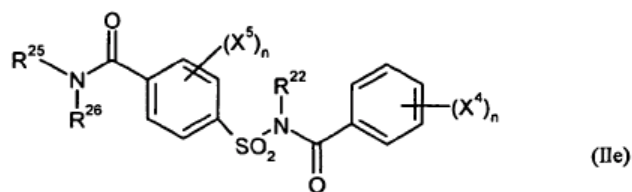
35 X² representa hidrógeno, ciano, nitro, halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄ o haloalcoxilo C₁-C₄,

X³ representa hidrógeno, ciano, nitro, halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄ o haloalcoxilo C₁-C₄,

y/o los siguientes compuestos definidos mediante fórmulas generales de fórmula general (IIId)



40 o de fórmula general (IIe)



en las que

t representa un número 0, 1, 2, 3, 4 ó 5,

v representa un número 0, 1, 2, 3, 4 ó 5,

R²² representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄,

R²³ representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄,

R²⁴ representa hidrógeno, respectivamente, alquilo C₁-C₆, alcoxilo C₁-C₆, alquiltio C₁-C₆, alquilamino C₁-C₆ o di-(alquil C₁-C₄)amino eventualmente sustituido con ciano, halógeno o alcoxilo C₁-C₄, o cicloalquilo C₃-C₆, cicloalquioxilo C₃-C₆, cicloalquiltio C₃-C₆ o cicloalquilamino C₃-C₆ respectivamente, eventualmente sustituido con ciano, halógeno o alquilo C₁-C₄,

R²⁵ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆ respectivamente, eventualmente sustituido con ciano, hidroxilo, halógeno o alcoxilo C₁-C₄, alqueno C₃-C₆ o alquino C₃-C₆ respectivamente, eventualmente sustituido con ciano o halógeno, o cicloalquilo C₃-C₆ eventualmente sustituido con ciano, halógeno o alquilo C₁-C₄,

R²⁶ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆ eventualmente sustituido con ciano, hidroxilo, halógeno o alcoxilo C₁-C₄, alqueno C₃-C₆ o alquino C₃-C₆ respectivamente, eventualmente sustituido con ciano o halógeno, cicloalquilo C₃-C₆ eventualmente sustituido con ciano, halógeno o alquilo C₁-C₄, o fenilo eventualmente sustituido con nitro, ciano, halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄ o haloalcoxilo C₁-C₄, o junto con R²⁵ representa alcanodiilo C₂-C₆ u oxaalcanodiilo C₂-C₅ respectivamente, eventualmente sustituido con alquilo C₁-C₄,

X⁴ representa nitro, ciano, carboxilo, carbamoilo, formilo, sulfamoilo, hidroxilo, amino, halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄ o haloalcoxilo C₁-C₄, y

X⁵ representa nitro, ciano, carboxilo, carbamoilo, formilo, sulfamoilo, hidroxilo, amino, halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄ o haloalcoxilo C₁-C₄.

X⁴ representa nitro, ciano, carboxilo, carbamoilo, formilo, sulfamoilo, hidroxilo, amino, halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄ o haloalcoxilo C₁-C₄, y

X⁵ representa nitro, ciano, carboxilo, carbamoilo, formilo, sulfamoilo, hidroxilo, amino, halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄ o haloalcoxilo C₁-C₄.

Las definiciones de restos o aclaraciones expuestas anteriormente en general o expuestas en intervalos preferentes pueden combinarse discrecionalmente entre sí, o sea también entre los respectivos intervalos e intervalos preferentes. Éstas valen para los productos finales así como para los productos de partida e intermedios de manera correspondiente.

Según la invención se prefieren los compuestos de fórmula (I) en los que se encuentra una combinación de los significados expuestos anteriormente como preferentes (de manera preferente).

Según la invención se prefieren especialmente los compuestos de fórmula (I) en los que se encuentra una combinación de los significados expuestos anteriormente como especialmente preferentes.

Según la invención se prefieren muy especialmente los compuestos de fórmula (I) en los que se encuentra una combinación de los significados expuestos anteriormente como muy especialmente preferentes.

Según la invención se destacan los compuestos de fórmula (I) en los que se encuentra una combinación de los significados expuestos anteriormente como destacados.

Los restos de hidrocarburo saturados o insaturados como alquilo, alcanodiilo o alqueno, también en unión con heteroátomos, como por ejemplo en alcoxilo, en tanto sea posible, pueden ser respectivamente, de cadena lineal o ramificados.

Los restos eventualmente sustituidos pueden estar sustituidos, siempre que no se indique lo contrario, una o más veces, pudiendo ser iguales o distintos los sustituyentes en caso de sustituciones múltiples.

En particular se mencionan los siguientes compuestos de fórmula (I-1-a), además de los compuestos mencionados en los ejemplos de preparación:

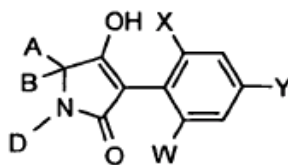

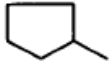
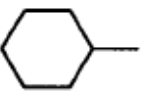


Tabla 1: W = OCH₃, X = Cl, Y = CH₃.

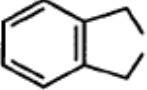
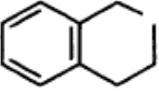
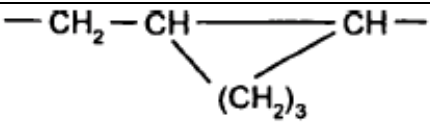

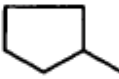
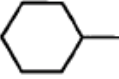
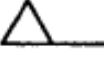
A	B	D
CH ₃	H	H
C ₂ H ₅	H	H
C ₃ H ₇	H	H
i-C ₃ H ₇	H	H
C ₄ H ₉	H	H
i-C ₄ H ₉	H	H
s-C ₄ H ₉	H	H
t-C ₄ H ₉	H	H
CH ₃	CH ₃	H
C ₂ H ₅	CH ₃	H
C ₃ H ₇	CH ₃	H
i-C ₃ H ₇	CH ₃	H
C ₄ H ₉	CH ₃	H
i-C ₄ H ₉	CH ₃	H
s-C ₄ H ₉	CH ₃	H
t-C ₄ H ₉	CH ₃	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	H
	CH ₃	H

ES 2 384 175 T3

(continuación)

A	B	D
	CH ₃	H
	CH ₃	H
	-(CH ₂) ₂ -	H
	-(CH ₂) ₄ -	H
	-(CH ₂) ₅ -	H
	-(CH ₂) ₆ -	H
	-(CH ₂) ₇ -	H
	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H
	-CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -	H
	-(CH ₂) ₂ -S-(CH ₂) ₂ -	H
	-CH ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₃ -	H
	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H
	-(CH ₂) ₂ -CHC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	H
	-(CH ₂) ₂ -CHC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	H
	-(CH ₂) ₂ -CHi-C ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	H
	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H
	-(CH ₂) ₂ -CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	H
	-(CH ₂) ₂ -CHOC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	H
	-(CH ₂) ₂ -CHOi-C ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	H
	-(CH ₂) ₂ -C(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -	H
	-CH ₂ -(CHCH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -	H
	$\begin{array}{c} \text{--- CH}_2\text{--- CH --- (CH}_2\text{)}_2\text{--- CH ---} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2 \end{array}$	H
	$\begin{array}{c} \text{--- CH}_2\text{--- CH --- CH --- CH}_2\text{---} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{(CH}_2\text{)}_4 \end{array}$	H
	$\begin{array}{c} \text{--- CH}_2\text{--- CH --- CH --- (CH}_2\text{)}_2\text{---} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{(CH}_2\text{)}_3 \end{array}$	H

(continuación)

A	B	D
		H
		H
A	D	B
	-(CH ₂) ₃ -	H
	-(CH ₂) ₄ -	H
	-CH ₂ -CHCH ₃ -CH ₂ -	H
	-CH ₂ -CH ₂ -CHCH ₃ -	H
	-CH ₂ -CHCH ₃ -CHCH ₃ -	H
	-CH ₂ -S-CH ₂ -	H
	-CH ₂ -S-(CH ₂) ₂ -	H
	-(CH ₂) ₂ -S-CH ₂ -	H
		H
H	CH ₃	H
H	C ₂ H ₅	H
H	C ₃ H ₇	H
H	i-C ₃ H ₇	H
H		H
H		H
H		H
CH ₃	CH ₃	H
CH ₃	C ₂ H ₅	H
CH ₃	C ₃ H ₇	H
CH ₃	i-C ₃ H ₇	H
CH ₃		H

(continuación)

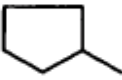
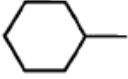
A	B	D
CH ₃		H
CH ₃		H
C ₂ H ₅	CH ₃	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H

Tabla 2: A, B y D tal como se indican en la tabla 1 W = OCH₃; X = Br; Y = CH₃

Tabla 3: A, B y D tal como se indican en la tabla 1 W = OC₂H₅; X = Cl; Y = CH₃.

5 **Tabla 4:** A, B y D tal como se indican en la tabla 1 W = OC₂H₅; X = Br; Y = CH₃.

En particular se mencionan los siguientes compuestos de fórmula (I-2-a), excepto los compuestos mencionados en caso de los ejemplos de preparación:

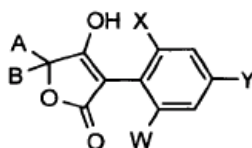
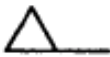
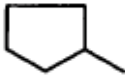
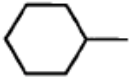


Tabla 5: W = OCH₃, X = Cl, Y = CH₃.

A	B
CH ₃	H
C ₂ H ₅	H
C ₃ H ₇	H
i-C ₃ H ₇	H
C ₄ H ₉	H
i-C ₄ H ₉	H
s-C ₄ H ₉	H
t-C ₄ H ₉	H
CH ₃	CH ₃
C ₂ H ₅	CH ₃
C ₃ H ₇	CH ₃
i-C ₃ H ₇	CH ₃
C ₄ H ₉	CH ₃
i-C ₄ H ₉	CH ₃
s-C ₄ H ₉	CH ₃

ES 2 384 175 T3

(continuación)

A	B
t-C ₄ H ₉	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇
	CH ₃
	CH ₃
	CH ₃
	-(CH ₂) ₂ -
	-(CH ₂) ₄ -
	-(CH ₂) ₅ -
	-(CH ₂) ₆ -
	-(CH ₂) ₇ -
	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -
	-CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -
	-(CH ₂) ₂ -S-(CH ₂) ₂ -
	-CH ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₃ -
	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -
	(CH ₂) ₂ -CHC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -
	-(CH ₂) ₂ -CHC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -
	-(CH ₂) ₂ -CHOi-C ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -
	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -
	-(CH ₂) ₂ -CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -
CH ₃	H
C ₂ H ₅	H
C ₃ H ₇	H
i-C ₃ H ₇	H
C ₄ H ₉	H
i-C ₄ H ₉	H
s-C ₄ H ₉	H
t-C ₄ H ₉	H
CH ₃	CH ₃

(continuación)

A	B
C ₂ H ₅	CH ₃
C ₃ H ₇	CH ₃
i-C ₃ H ₇	CH ₃
C ₄ H ₉	CH ₃
i-C ₄ H ₉	CH ₃
s-C ₄ H ₉	CH ₃
t-C ₄ H ₉	CH ₃
-(CH ₂) ₂ -CHOC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₂ -CHi-C ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₂ -C(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -	
-CH ₂ -(CHCH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -	
$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---(CH}_2\text{)}_2\text{---CH---} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2 \end{array}$	
$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH---CH}_2\text{---} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{(CH}_2\text{)}_4 \end{array}$	
CH ₃	H
C ₂ H ₅	H
C ₃ H ₇	H
i-C ₃ H ₇	H
C ₄ H ₉	H
i-C ₄ H ₉	H
s-C ₄ H ₉	H
t-C ₄ H ₉	H
CH ₃	CH ₃
C ₂ H ₅	CH ₃
C ₃ H ₇	CH ₃
i-C ₃ H ₇	CH ₃
C ₄ H ₉	CH ₃
i-C ₄ H ₉	CH ₃
s-C ₄ H ₉	CH ₃
t-C ₄ H ₉	CH ₃

(continuación)

A	B
$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH} \text{---} \text{CH---(CH}_2\text{)}_2\text{---} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{(CH}_2\text{)}_3 \end{array}$	

Tabla 6: A y B tal como se indican en la tabla 5 W = OCH₃; X = Br; Y = CH₃.

Tabla 7: A y B tal como se indican en la tabla 5 W = OC₂H₅; X = Cl; Y = CH₃.

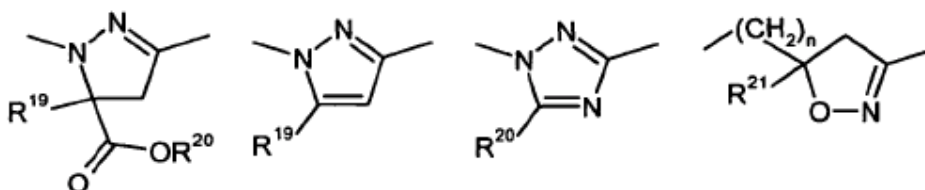
Tabla 8: A y B tal como se indican en la tabla 5 W = OC₂H₅; X = Br; Y = CH₃.

5

A continuación se definen significados preferentes de los grupos expuestos anteriormente en relación con los compuestos que mejoran la compatibilidad con plantas de cultivo ("sustancias protectoras frente a herbicidas") de fórmulas (IIa), (IIb), (IIc), (II d) y (IIe).

10 m preferentemente representa los números 0, 1, 2, 3 ó 4.

A¹ preferentemente representa una de las agrupaciones heterocíclicas divalentes descritas a continuación



n preferentemente representa los números 0, 1, 2, 3 ó 4.

15 A² preferentemente representa metileno o etileno respectivamente, eventualmente sustituido con metilo, etilo, metoxicarbonilo o etoxicarbonilo.

R¹⁴ preferentemente representa hidroxilo, mercapto, amino, metoxilo, etoxilo, n- o i-propoxilo, n-, i-, s- o t-butoxilo, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, n-, i-, s- o t-butiltio, metilamino, etilamino, n- o i-propilamino, n-, i-, s- o t-butilamino, dimetilamino o dietilamino.

20 R¹⁵ preferentemente representa hidroxilo, mercapto, amino, metoxilo, etoxilo, n- o i-propoxilo, n-, i-, s- o t-butoxilo, 1-metilhexiloxilo, aliloxilo, 1-aliloximetil-etoxilo, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, n-, i-, s- o t-butiltio, metilamino, etilamino, n- o i-propilamino, n-, i-, s- o t-butilamino, dimetilamino o dietilamino.

R¹⁶ preferentemente representa metilo, etilo, n- o i-propilo respectivamente, eventualmente sustituido con flúor, cloro y/o bromo.

25 R¹⁷ preferentemente representa hidrógeno, respectivamente, eventualmente sustituido con flúor y/o cloro, o fenilo, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, propenilo, butenilo, propinilo o butinilo, metoximetilo, etoximetilo, metoxietilo, etoxietilo, dioxolanilmetilo, furilo, furilmetilo, tienilo, tiazolilo, piperidinilo eventualmente sustituido con flúor, cloro, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo.

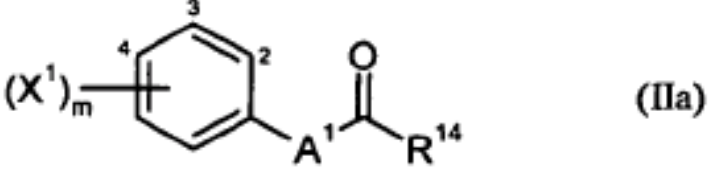
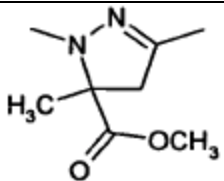
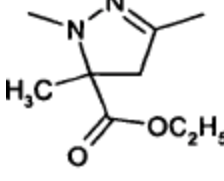
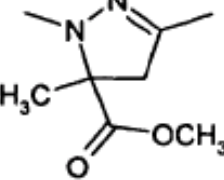
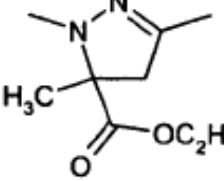
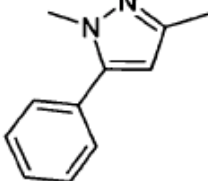
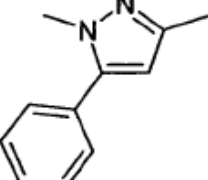
30 R¹⁸ preferentemente representa hidrógeno, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, propenilo, butenilo, propinilo o butinilo, metoximetilo, etoximetilo, metoxietilo, etoxietilo, dioxolanilmetilo, furilo, furilmetilo, tienilo, tiazolilo, piperidinilo eventualmente sustituido con flúor y/o cloro, o fenilo respectivamente, eventualmente

sustituido con flúor, cloro, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, o R¹⁷ y R¹⁸ representan también juntos uno de los restos -CH₂-O-CH₂-CH₂- y -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-, que eventualmente están sustituidos con metilo, etilo, furilo, fenilo, un anillo de benceno condensado o con dos sustituyentes, que junto con el átomo de C al que están unidos forman un carbociclo de 5 ó 6 miembros.

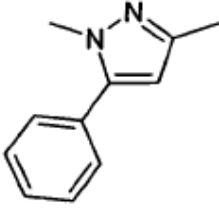
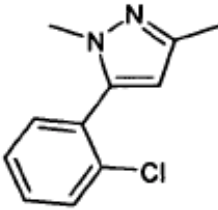
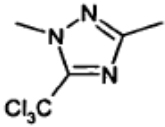
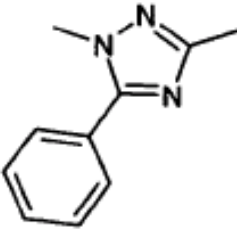
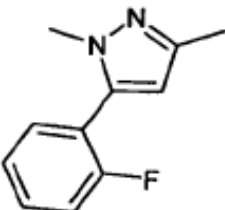
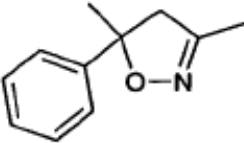
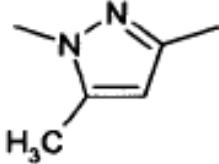
- 5 R¹⁹ preferentemente representa hidrógeno, ciano, flúor, cloro, bromo, o representa respectivamente, metilo, etilo, n- o i-propilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo o fenilo eventualmente sustituido con flúor, cloro y/o bromo.
- R²⁰ preferentemente representa hidrógeno, respectivamente, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo eventualmente sustituido con hidroxilo, ciano, flúor, cloro, metoxilo, etoxilo, n- o i-propoxilo.
- 10 R²¹ preferentemente representa hidrógeno, ciano, flúor, cloro, bromo, o representa respectivamente, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo o fenilo eventualmente sustituido con flúor, cloro y/o bromo.
- X¹ preferentemente representa nitro, ciano, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, difluorometilo, diclorometilo, trifluorometilo, triclorometilo, clorodifluorometilo, fluorodiclorometilo, metoxilo, etoxilo, n- o i-propoxilo, difluorometoxilo o trifluorometoxilo.
- 15 X² preferentemente representa hidrógeno, nitro, ciano, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, difluorometilo, diclorometilo, trifluorometilo, triclorometilo, clorodifluorometilo, fluorodiclorometilo, metoxilo, etoxilo, n- o i-propoxilo, difluorometoxilo o trifluorometoxilo.
- X³ preferentemente representa hidrógeno, nitro, ciano, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, difluorometilo, diclorometilo, trifluorometilo, triclorometilo, clorodifluorometilo, fluorodiclorometilo, metoxilo, etoxilo, n- o i-propoxilo, difluorometoxilo o trifluorometoxilo.
- 20 t preferentemente representa los números 0, 1, 2, 3 ó 4.
- v preferentemente representa los números 0, 1, 2, 3 ó 4.
- R²² preferentemente representa hidrógeno, metilo, etilo, n- o i-propilo.
- 25 R²³ preferentemente representa hidrógeno, metilo, etilo, n- o i-propilo.
- R²⁴ preferentemente representa hidrógeno, respectivamente, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, metoxilo, etoxilo, n- o i-propoxilo, n-, i-, s- o t-butoxilo, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, n-, i-, s- o t-butiltio, metilamino, etilamino, n- o i-propilamino, n-, i-, s- o t-butilamino, dimetilamino o dietilamino eventualmente sustituido con ciano, flúor, cloro, metoxilo, etoxilo, n- o i-propoxilo, o respectivamente, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclopropiloxilo, ciclobutiloxilo, ciclopentiloxilo, ciclohexiloxilo, ciclopropiltio, ciclobutiltio, ciclopentiltio, ciclohexiltio, ciclopropilamino, ciclobutilamino, ciclopentilamino o ciclohexilamino eventualmente sustituido con ciano, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n- o i-propilo.
- 30 R²⁵ preferentemente representa hidrógeno, respectivamente, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i- o s-butilo eventualmente sustituido con ciano, hidroxilo, flúor, cloro, metoxilo, etoxilo, n- o i-propoxilo, respectivamente, propenilo, butenilo, propinilo o butinilo eventualmente sustituido con ciano, flúor, cloro o bromo, o respectivamente, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo eventualmente sustituido con ciano, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n- o i-propilo.
- 35 R²⁶ preferentemente representa hidrógeno, respectivamente, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i- o s-butilo eventualmente sustituido con ciano, hidroxilo, flúor, cloro, metoxilo, etoxilo, n- o i-propoxilo, respectivamente, propenilo, butenilo, propinilo o butinilo eventualmente sustituido con ciano, flúor, cloro o bromo, respectivamente, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo eventualmente sustituido con ciano, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n- o i-propilo, o fenilo eventualmente sustituido con nitro, ciano, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, trifluorometilo, metoxilo, etoxilo, n- o i-propoxilo, difluorometoxilo o trifluorometoxilo, o junto con R²⁵ representa respectivamente, butan-1,4-diilo (trimetileno), pentan-1,5-diilo, 1-oxa-butan-1,4-diilo o 3-oxa-pentan-1,5-diilo eventualmente sustituido con metilo o etilo.
- 45 X⁴ preferentemente representa nitro, ciano, carboxilo, carbamoilo, formilo, sulfamoilo, hidroxilo, amino, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, trifluorometilo, metoxilo, etoxilo, n- o i-propoxilo, difluorometoxilo o trifluorometoxilo.
- X⁵ preferentemente representa nitro, ciano, carboxilo, carbamoilo, formilo, sulfamoilo, hidroxilo, amino, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, trifluorometilo, metoxilo, etoxilo, n- o i-propoxilo, difluorometoxilo o trifluorometoxilo.
- 50

Ciertos ejemplos de los compuestos muy especialmente preferentes como sustancias protectoras frente a herbicidas según la invención de fórmula (IIa) se exponen en la siguiente tabla.

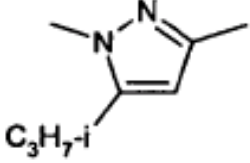
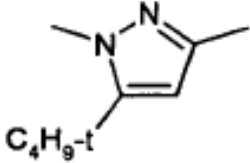
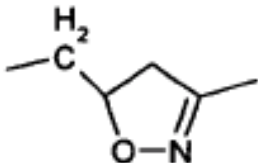
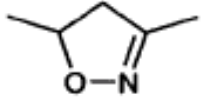
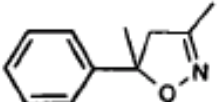
Tabla : ejemplos de los compuestos de fórmula (IIa)

				
N.º ejemplo	de	(Posiciones) (X¹) _m	A¹	R¹⁴
Ila-1		(2) Cl, (4) Cl		OCH ₃
Ila-2		(2) Cl, (4) Cl		OCH ₃
Ila-3		(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
Ila-4		(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
Ila-5		(2) Cl		OCH ₃
Ila-6		(2) Cl, (4) Cl		OCH ₃

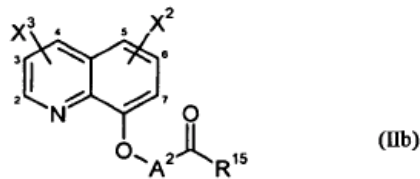
(continuación)

N.º de ejemplo	(Posiciones) (X ¹)m	A ¹	R ¹⁴
IIa-7	(2) F		OCH ₃
IIa-8	(2) F		OCH ₃
IIa-9	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
IIa-10	(2) Cl, (4) CF ₃		OCH ₃
IIa-11	(2) Cl		OCH ₃
IIa-12	-		OC ₂ H ₅
IIa-13	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅

(continuación)

N.º de ejemplo	(Posiciones) (X ¹) _m	A ¹	R ¹⁴
Ila-14	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
Ila-15	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
Ila-16	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
Ila-17	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
Ila-18	-		OH

Ciertos ejemplos de los compuestos muy especialmente preferentes como sustancias protectoras frente a herbicidas según la invención de fórmula (IIb) se exponen en la siguiente tabla.

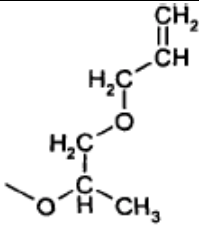
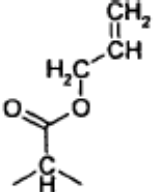
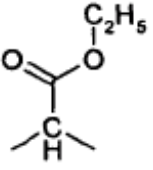
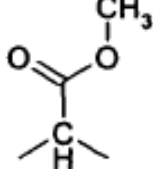


5

Tabla : ejemplos de los compuestos de fórmula (IIb)

N.º de ejemplo	(Posición) X ²	(Posición) X ³	A ²	R ¹⁵
IIb-1	(5) Cl	-	CH ₂	OH
IIb-2	(5) Cl	-	CH ₂	OCH ₃
IIb-3	(5) Cl	-	CH ₂	OC ₂ H ₅
IIb-4	(5) Cl	-	CH ₂	OC ₃ H _{7-n}
IIb-5	(5) Cl	-	CH ₂	OC ₃ H _{7-i}
IIb-6	(5) Cl	-	CH ₂	OC ₄ H _{9-n}

(continuación)

N.º de ejemplo	(Posición) X ²	(Posición) X ³	A ²	R ¹⁵
IIb-7	(5) Cl	-	CH ₂	OCH(CH ₃)C ₅ H _{11-n}
IIb-8	(5) Cl	(2) F	CH ₂	OH
IIb-9	(5) Cl	(2) Cl	CH ₂	OH
IIb-10	(5) Cl	-	CH ₂	OCH ₂ CH=CH ₂
IIb-11	(5) Cl	-	CH ₂	OC ₄ H _{9-i}
IIb-12	(5) Cl	-	CH ₂	
IIb-13	(5) Cl	-		OCH ₂ CH=CH ₂
IIb-14	(5) Cl	-		OC ₂ H ₅
IIb-15	(5) Cl	-		OCH ₃

Ciertos ejemplos de los compuestos muy especialmente preferentes como sustancias protectoras frente a herbicidas según la invención de fórmula (IIc) se exponen en la siguiente tabla.

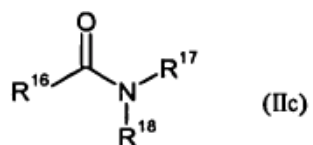
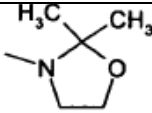
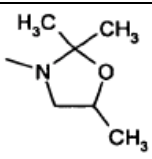
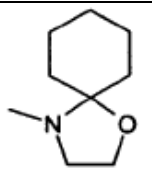
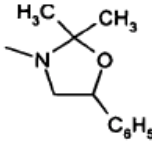
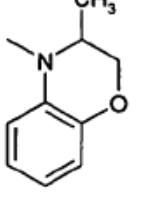
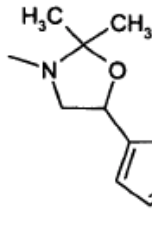


Tabla: ejemplos de los compuestos de fórmula (IIc)

N.º de ejemplo	R ¹⁶	N(R ¹⁷ , R ¹⁸)
IIc-1	CHCl ₂	N(CH ₂ CH=CH ₂) ₂
IIc-2	CHCl ₂	
IIc-3	CHCl ₂	
IIc-4	CHCl ₂	
IIc-5	CHCl ₂	
IIc-6	CHCl ₂	
IIc-7	CHCl ₂	

Ciertos ejemplos de los compuestos muy especialmente preferentes como sustancias protectoras frente a herbicidas según la invención de fórmula (IIc) se exponen en la siguiente tabla.

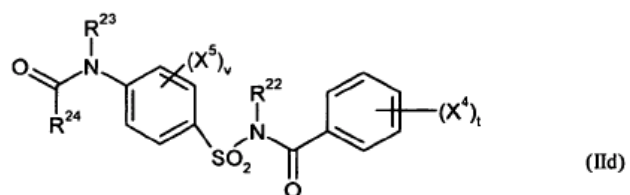





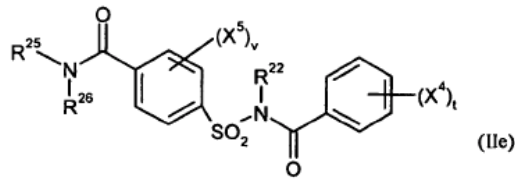
Tabla : ejemplos de los compuestos de fórmula (IId)

N.º ejemplo	de	R ²²	R ²³	R ²⁴	(Posiciones) (X ⁴) _t	(Posiciones) (X ⁵) _v
IId-1		H	H	CH ₃	(2) OCH ₃	-
IId-2		H	H	C ₂ H ₅	(2) OCH ₃	-
IId-3		H	H	C ₃ H _{7-n}	(2) OCH ₃	-
IId-4		H	H	C ₃ H _{7-i}	(2) OCH ₃	-
IId-5		H	H		(2) OCH ₃	-
IId-6		H	H	CH ₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IId-7		H	H	C ₂ H ₅	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IId-8		H	H	C ₃ H _{7-n}	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IId-9		H	H	C ₃ H _{7-i}	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IId-10		H	H		(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IId-11		H	H	OCH ₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IId-12		H	H	OC ₂ H ₅	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IId-13		H	H	OC ₃ H _{7-i}	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IId-14		H	H	SCH ₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IId-15		H	H	SC ₂ H ₅	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IId-16		H	H	SC ₃ H _{7-i}	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IId-17		H	H	NHCH ₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IId-18		H	H	NHC ₂ H ₅	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-

(continuación)


N.º de ejemplo	R ²²	R ²³	R ²⁴	(Posiciones) (X ⁴) _t	(Posiciones) (X ⁵) _v
Ild-19	H	H	NHC ₃ H ₇ -i	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
Ild-20	H	H		(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
Ild-21	H	H	NHCH ₃	(2) OCH ₃	-
Ild-22	H	H	NHC ₃ H ₇ -i	(2) OCH ₃	-
Ild-23	H	H	N(CH ₃) ₂	(2) OCH ₃	-
Ild-24	H	H	N(CH ₃) ₂	(3) CH ₃ (4) CH ₃	-
Ild-25	H	H	CH ₂ -O-CH ₃	(2) OCH ₃	-

Ciertos ejemplos de los compuestos muy especialmente preferentes como sustancias protectoras frente a herbicidas según la invención de fórmula (Ile) se exponen en la siguiente tabla.




5

Tabla: ejemplos de los compuestos de fórmula (Ile)

N.º de ejemplo	R ²²	R ²⁵	R ²⁶	(Posiciones) (X ⁴) _t	(Posiciones) (X ⁵) _v
Ile-1	H	H	CH ₃	(2) OCH ₃	-
Ile-2	H	H	C ₂ H ₅	(2) OCH ₃	-
Ile-3	H	H	C ₃ H ₇ -n	(2) OCH ₃	-
Ile-4	H	H	C ₃ H ₇ -i	(2) OCH ₃	-
Ile-5	H	H		(2) OCH ₃	-
Ile-6	H	CH ₃	CH ₃	(2) OCH ₃	-
Ile-7	H	H	CH ₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
Ile-8	H	H	C ₂ H ₅	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
Ile-9	H	H	C ₃ H ₇ -n	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-

(continuación)

N.º de ejemplo	R ²²	R ²⁵	R ²⁶	(Posiciones) (X ⁴)t	(Posiciones) (X ⁵)v
Ile-10	H	H	C ₃ H ₇ -i	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
Ile-11	H	H		(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
Ile-12	H	CH ₃	CH ₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-

Como compuesto que mejora la compatibilidad con plantas de cultivo [componente (b')] se prefieren más cloquintocet-mexilo, fenclorazol-etilo, isoxadifeno-etilo, mefenpir-dietilo, furilazol, fenclorim, cumilurona, dimrón, dimepiperato y los compuestos Ile-5 y Ile-11, destacándose especialmente cloquintocet-mexilo y mefenpir-dietilo.

- 5 Ciertos ejemplos de las combinaciones herbicidas selectivas según la invención de respectivamente, un principio activo de fórmula (I) y respectivamente, una de las sustancias protectores definidas anteriormente se exponen en la siguiente tabla.

Tabla: ejemplos de las combinaciones según la invención

Principios activos de fórmula (I)	Sustancia protectora
I-1	Cloquintocet-mexilo
I-1	Fenclorazol-etilo
I-1	Isoxadifeno-etilo
I-1	Mefenpir-dietilo
I-1	Furilazol
I-1	Fenclorim
I-1	Cumilurona
I-1	Daimurona /dimrón
I-1	Dimepiperato
I-1	Ile-11
I-1	Ile-5
I-2	Cloquintocet-mexilo
I-2	Fenclorazol-etilo
I-2	Isoxadifeno-etilo
I-2	Mefenpir-dietilo
I-2	Furilazol
I-2	Fenclorim
I-2	Cumilurona
I-2	Daimurona /dimrón
I-2	Dimepiperato
I-2	Ile-11
I-2	Ile-5

Los compuestos que van a usarse como sustancias protectoras según la invención de fórmula general (IIa) se conocen y/o pueden prepararse según procedimientos en sí conocidos (véanse los documentos WO-A-91/07874, WO-A-95/07897).

5 Los compuestos que van a usarse como sustancias protectoras según la invención de fórmula general (IIb) se conocen y/o pueden prepararse según procedimientos en sí conocidos (véase el documento EP-A-191736).

Los compuestos que van a usarse como sustancias protectoras según la invención de fórmula general (IIc) se conocen y/o pueden prepararse según procedimientos en sí conocidos (véanse los documentos DE-A-2218097, DE-A-2350547).

10 Los compuestos que van a usarse como sustancias protectoras según la invención de fórmula general (IId) se conocen y/o pueden prepararse según procedimientos en sí conocidos (véanse los documentos DE-A-19621522 / US-A-6235680).

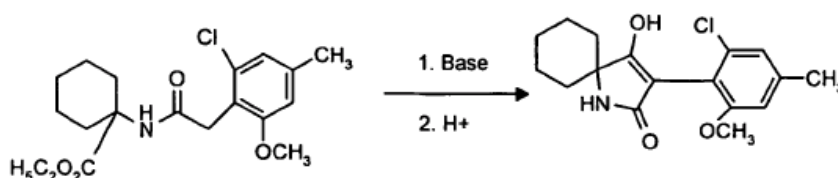
Los compuestos que van a usarse como sustancias protectoras según la invención de fórmula general (IIe) se conocen y/o pueden prepararse según procedimientos en sí conocidos (véanse los documentos WO-A-99/66795 / US-A-6251827).

15 Se encontró ahora sorprendentemente que las combinaciones de principios activos definidas anteriormente de cetoenoles cíclicos sustituidos de fórmula general (I) y sustancias protectoras (antídotos) del grupo (b') expuesto anteriormente presentan una actividad herbicida especialmente alta con muy buena compatibilidad con plantas útiles y pueden usarse en diversos cultivos, especialmente en cereales (sobre todo trigo), pero también en soja, patatas, maíz y arroz para combatir selectivamente las malas hierbas.

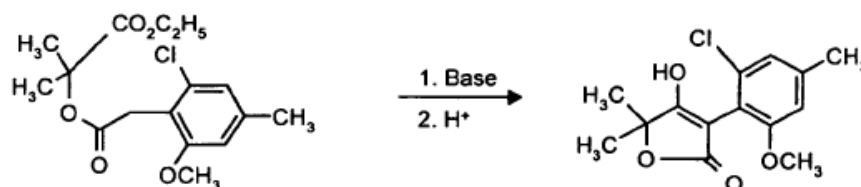
20 A este respecto puede considerarse como sorprendente que de una multiplicidad de sustancias protectoras o antídotos conocidos, que pueden antagonizar la acción perjudicial de un herbicida sobre las plantas de cultivo, justamente son adecuados los compuestos expuestos anteriormente del grupo (b') para suprimir la acción perjudicial de cetoenoles cíclicos sustituidos de fórmula (I) sobre las plantas de cultivo casi completamente, sin que a este respecto se vea perjudicada determinadamente la actividad herbicida frente a las malas hierbas.

25 Según esto se destaca la acción especialmente ventajosa de los componentes de combinación especialmente y los más preferentes del grupo (b'), particularmente con respecto al cuidado de plantas de cereales, tales como por ejemplo trigo, cebada y centeno, pero también maíz y arroz, como plantas de cultivo.

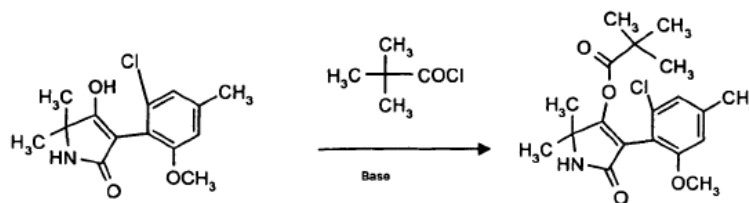
30 Si se usa por ejemplo según el procedimiento (A) éster etílico del ácido N-(2-cloro-4-metil-6-metoxi-fenilacetil)-1-aminociclohexan-carboxílico como sustancia de partida, entonces el transcurso del procedimiento según la invención puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:



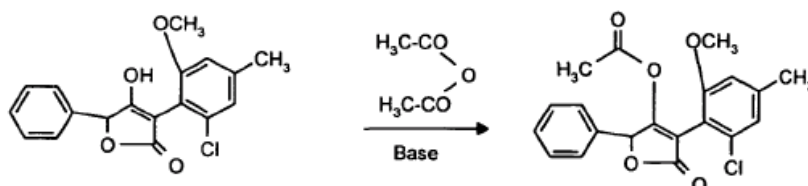
Si se usa por ejemplo según el procedimiento (B) éster etílico del ácido O-(2-cloro-4-metil-6-metoxi-fenilacetil)-2-hidroxi-isobutírico, entonces el transcurso del procedimiento según la invención puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:



35 Si se usa por ejemplo según el procedimiento (Ia) 3-(2-cloro-4-metil-6-metoxi-fenil)-5,5-dimetilpirrolidin-2,4-diona y cloruro de pivaloilo como sustancias de partida, entonces el transcurso del procedimiento según la invención puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:

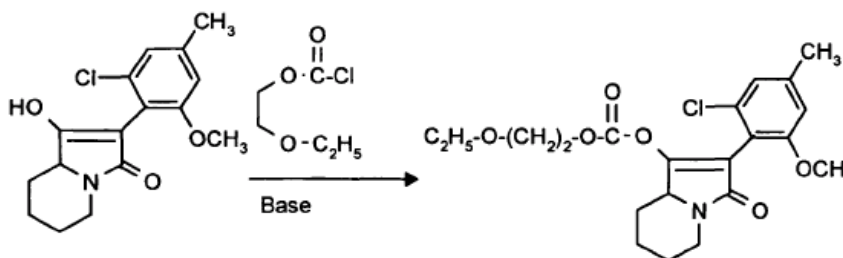


Si se usa por ejemplo según el procedimiento (Iβ) 3-(2-cloro-4-metil-6-metoxi-fenil)-4-hidroxi-5-fenil-Δ³-dihidrofuran-2-ona y anhídrido acético como compuestos de partida, entonces el transcurso del procedimiento según la invención puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:

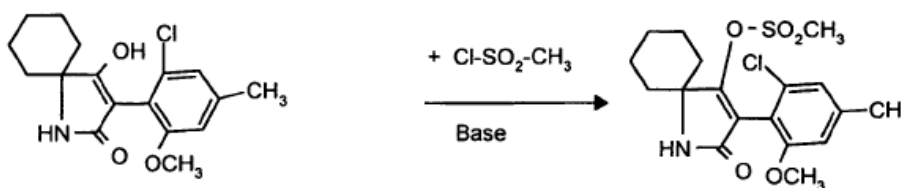


5

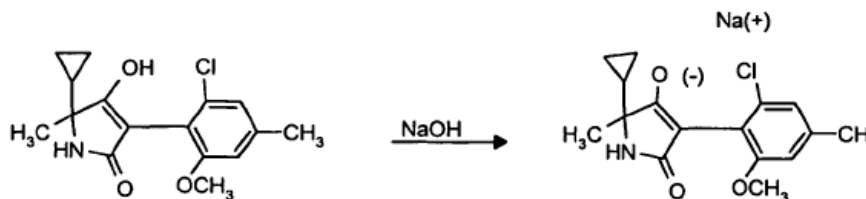
Si se usa por ejemplo según el procedimiento (J) 8-[(2-cloro-4-metil-6-metoxi)-fenil]-1-aza-biciclo-(4,3,01,6)-nonan-7,9-diona y éster etoxiéfílico del ácido clorofórmico como compuestos de partida, entonces el transcurso del procedimiento según la invención puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:



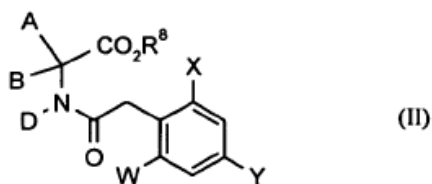
10 Si se usa por ejemplo según el procedimiento (L) 3-(2-cloro-4-metil-6-metoxi-fenil)-5,5-pentametil-pirrolidin-2,4-diona y cloruro del ácido metansulfónico como producto de partida, entonces el transcurso de reacción puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:



15 Si se usa por ejemplo según el procedimiento (N) 3-(2-cloro-4-metil-6-metoxi-fenil)-5-ciclopropil-5-metil-pirrolidin-2,4-diona y NaOH como componentes, entonces el transcurso del procedimiento según la invención puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:

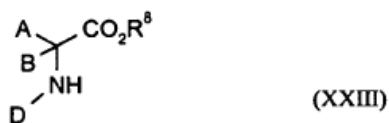


Los compuestos de fórmula (II) necesarios como sustancias de partida en caso del procedimiento (a) según la invención



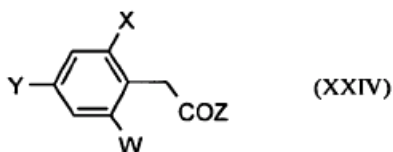
en la que
A, B, D, W, X, Y y R⁸ tienen los significados indicados anteriormente,
son nuevos.

- 5 Se obtienen los ésteres de acilaminoácidos de fórmula (II) por ejemplo, cuando se acilan derivados de aminoácido de fórmula (XXIII)



en la que
A, B, R⁸ y D tienen los significados indicados anteriormente,
con derivados de ácido fenilacético sustituidos de fórmula (XXIV)

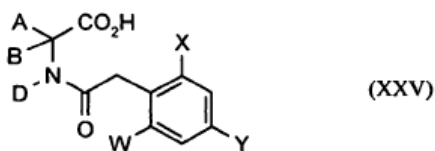
10



en la que
W, X e Y tienen los significados indicados anteriormente y

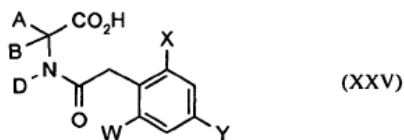
- 15 Z representa un grupo saliente introducido mediante reactivos de activación de ácidos carboxílicos tales como carbonildiimidazol, carbonildiimidias (tales como por ejemplo dicitohexilcarbonildiimida), reactivos de fosforilación (tales como por ejemplo POCl₃, BOP-Cl), agentes de halogenación por ejemplo cloruro de tionilo, cloruro de oxalilo, fosgeno o ésteres del ácido clorofórmico,

- 20 (Chem. Reviews 52, 237-416 (1953); Bhattacharya, Indian J. Chem. 6, 341-5, 1968) o cuando se esterifican acilaminoácidos de fórmula (XXV)



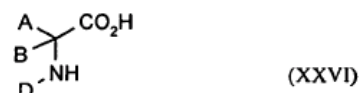
en la que
A, B, D, W, X e Y tienen los significados indicados anteriormente
(Chem. Ind. (Londres) 1568 (1968)).

- 25 Los compuestos de fórmula (XXV)

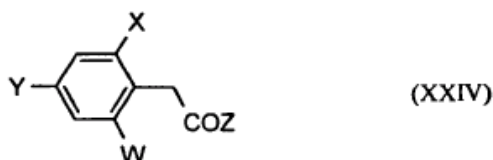


en la que
A, B, D, W, X e Y tienen los significados indicados anteriormente,
son nuevos.

- 5 Se obtienen los compuestos de fórmula (XXV), cuando se acilan aminoácidos de fórmula (XXVI)



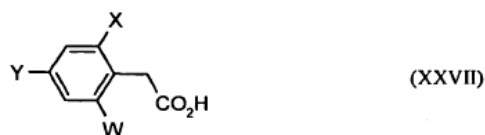
en la que
A, B y D tienen los significados indicados anteriormente,
con derivados de ácido fenilacético sustituidos de fórmula (XXIV)



- 10 en la que
W, X e Y tienen los significados indicados anteriormente y
Z tiene el significado indicado anteriormente,
por ejemplo según Schotten-Baumann (Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlín 1977, pág. 505).

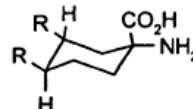
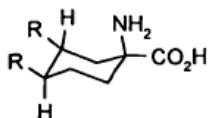
Los compuestos de fórmula (XXIV) son nuevos. Éstos pueden prepararse evidentemente según procedimientos conocidos en principio y tal como a partir de los ejemplos (véase por ejemplo H. Henecka, Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, volumen 8, pág. 467-469 (1952)).

- 20 Se obtienen los compuestos de fórmula (XXIV) por ejemplo, haciendo reaccionar ácidos fenilacéticos sustituidos de fórmula (XXVII)



- en la que
W, X e Y tienen el significado indicado anteriormente,
con agentes de halogenación (por ejemplo cloruro de tionilo, bromuro de tionilo, cloruro de oxalilo, fosgeno, tricloruro de fósforo, tribromuro de fósforo o pentacloruro de fósforo), reactivos de fosfonilación tales como (por ejemplo POCl₃, BOP-Cl), carbonildiimidazol, carbonildiimidaz (por ejemplo dicitclohexilcarbonildiimida) eventualmente en presencia de un diluyente (por ejemplo hidrocarburos alifáticos o aromáticos eventualmente clorados tales como tolueno o cloruro de metileno o éteres, por ejemplo tetrahidrofurano, dioxano, metil-terc-butiléter) a temperaturas de -20°C a 150°C, preferentemente de 10°C a 100°C.
- 30 Los compuestos de fórmula (XXIII) y (XXVI) se conocen parcialmente y/o pueden prepararse según procedimientos conocidos (véase por ejemplo Compagnon, Miocque Ann. Chim. (París) [14] 5, pág. 11-22, 23-27 (1970)).

5 Los ácidos aminocarboxílicos cíclicos sustituidos de fórmula (XXVI), en la que A y B forman un anillo, pueden obtenerse generalmente según la síntesis de Bucherer-Bergs o según la síntesis de Strecker y a este respecto se producen respectivamente, en distintas formas de isómeros. Así, en las condiciones de la síntesis de Bucherer-Bergs se obtienen predominantemente isómeros (a continuación para simplificar denominados β), en los que los restos R y el grupo carboxilo se encuentran de manera ecuatorial, mientras que según las condiciones de la síntesis de Strecker se producen predominantemente los isómeros (a continuación para simplificar denominados α), en los que el grupo amino y los restos R se encuentran de manera ecuatorial.

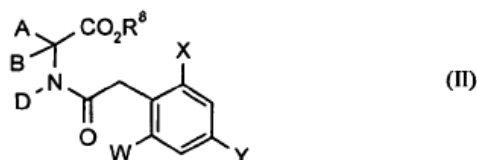


10 Síntesis de Bucherer-Bergs
(isómeros β)

Síntesis de Strecker
(isómeros α)

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

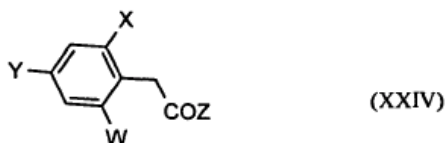
Además pueden prepararse las sustancias de partida de fórmula (II) usadas en el procedimiento (A) anterior



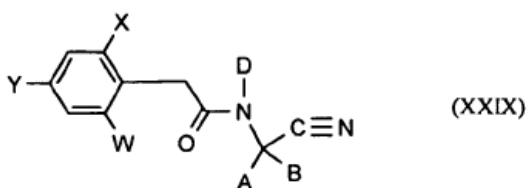
15 en la que
A, B, D, W, X, Y y R⁸ tienen los significados indicados anteriormente,
cuando se hacen reaccionar aminonitrilos de fórmula (XXVIII)



20 en la que
A, B y D tienen los significados indicados anteriormente,
con derivados de ácido fenilacético sustituidos de fórmula (XXIV)



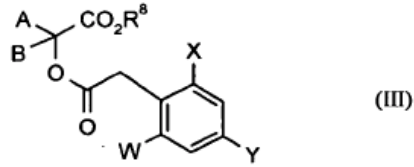
en la que
W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente,
para dar compuestos de fórmula (XXIX)



25 en la que
A, B, D, W, X e Y tienen los significados indicados anteriormente,
y éstos se someten posteriormente a una alcoholisis ácida.

Los compuestos de fórmula (XXIX) son igualmente nuevos.

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



- 5 en la que
A, B, W, X, Y y R⁸ tienen los significados indicados anteriormente,
son nuevos.

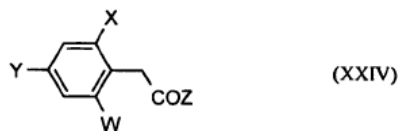
Pueden prepararse según procedimientos conocidos en principio.

Así se obtienen los compuestos de fórmula (III) por ejemplo, cuando se acilan ésteres del ácido 2-hidroxicarboxílico de fórmula (XXX-A)



10

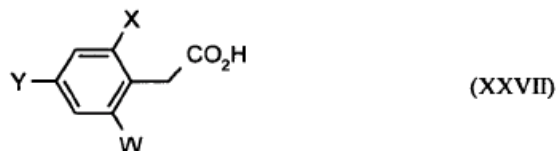
- en la que
A, B y R⁸ tienen los significados indicados anteriormente,
con derivados de ácido fenilacético sustituidos de fórmula (XXIV)



15

- en la que
W, X e Y tienen los significados indicados anteriormente,
(Chem. Reviews 52, 237-416 (1953)).

Además se obtienen compuestos de fórmula (III), cuando se alquilan ácidos fenilacéticos sustituidos de fórmula (XXVII)



20

- en la que
W, X e Y tienen los significados indicados anteriormente,
con ésteres de ácidos α-halocarboxílicos de fórmula (XXX-B)



en la que

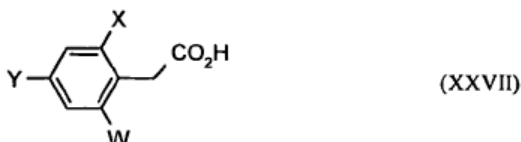
A, B y R⁸ tienen los significados indicados anteriormente y

Hal representa cloro o bromo.

Los compuestos de fórmula (XXVII) son nuevos.

5 Los compuestos de fórmula (XXX-B) pueden adquirirse.

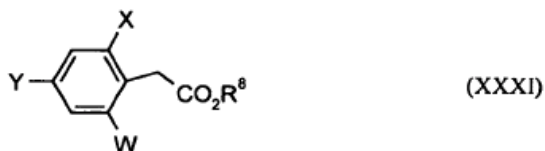
Por ejemplo se obtienen los compuestos de fórmula (XXVII),



en la que

W, X e Y tienen los significados indicados anteriormente,

10 cuando se saponifican ésteres de ácido fenilacético de fórmula (XXXI)



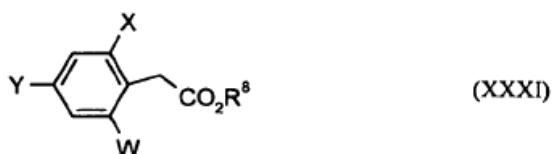
en la que

W, X, Y y R⁸ tienen el significado indicado anteriormente,

15 en presencia de ácidos o bases, en presencia de un disolvente en condiciones convencionales conocidas generalmente. Además se obtienen ácidos fenilacéticos de fórmula (XXVII) según el procedimiento (Q).

Los compuestos de fórmula (XXXI) son nuevos.

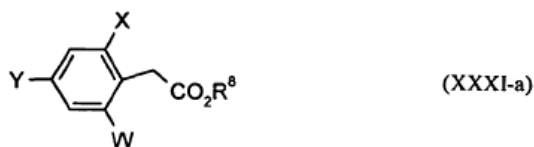
Los compuestos de fórmula (XXXI)



en la que

20 W, X, Y y R⁸ tienen el significado indicado anteriormente,

se obtienen por ejemplo según el procedimiento (R) descritos en los ejemplos, cuando se hacen reaccionar ésteres de ácido fenilacético de fórmula (XXXI-a)



en la que

25 R⁸, X e Y tienen el significado indicado anteriormente, y

W representa halógeno (particularmente representa bromo),

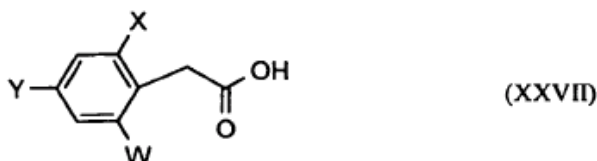
en presencia de un alcohol, en presencia de una base y eventualmente en presencia de un catalizador (preferentemente sales de cobre tales como por ejemplo bromuro de cobre (I)).

Los ésteres de ácido fenilacético de fórmula (XXXI-a) se conocen por la solicitud WO 96/35 664 o pueden prepararse según los procedimientos descritos allí.

- 5 Además se obtienen ésteres de ácido fenilacético de fórmula (XXXI) según el procedimiento (Q) descrito más adelante, en el que se esterifican los ácidos fenilacéticos de fórmula (XXVII) allí obtenidos según procedimientos convencionales.

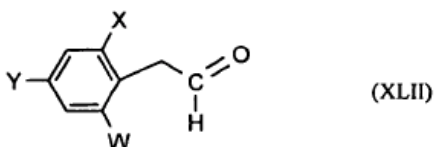
Los compuestos de fórmula (XXVII) se describieron ya en las etapas previas del procedimiento (A) o se describen de manera explícita como ejemplos en el procedimiento (Q) posterior.

- 10 (Q) Así se obtienen además ácidos fenilacético de fórmula (XXVII),



en la que

W, X e Y tienen el significado indicado anteriormente, cuando se oxidan fenilacetaldehídos de fórmula (XLII)

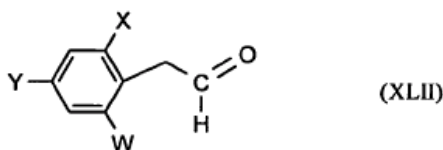


15

en la que

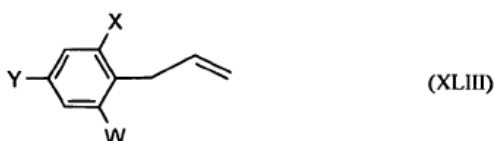
W, X e Y tienen el significado indicado anteriormente, eventualmente en presencia de un disolvente con agentes de oxidación adecuados (tal como por ejemplo NaOCl). Los compuestos de fórmula (XLII) son nuevos.

- 20 Se obtienen compuestos de fórmula (XLII)



en la que

W, X e Y tienen el significado indicado anteriormente, cuando se ozonolizan 3-fenilpropenos de fórmula (XLIII)



25

en la que

W, X e Y tienen el significado indicado anteriormente

en presencia de un disolvente y el ozonido obtenido se trata de manera reductora por ejemplo con sulfuro de dimetilo.

5 Los 3-fenil-propenos 2-alcoxi-sustituídos necesarios para preparar los compuestos de fórmula (XLII) son compuestos conocidos en principio en la química orgánica y pueden prepararse según procedimientos convencionales mediante alquilación de fenoles con haluros de alilo, seguido de una transposición de Claisen y posterior alquilación (documento WO 96/25 395).

10 Los haluros de ácido de fórmula (XIII), anhídridos de ácidos carboxílicos de fórmula (XIV), ésteres de ácido clorofórmico de fórmula (XV), cloruros de ácido sulfónico de fórmula (XVII) e hidróxidos metálicos, alcóxidos metálicos o aminas de fórmula (XIX) y (XX) necesarios además como sustancias de partida para realizar los procedimientos (I), (J), (L), (N) según la invención, son compuestos generalmente conocidos de la química orgánica o inorgánica.

Los compuestos de fórmulas (XIII) a (XXII), (XXIII), (XXVI), (XXVIII), y se conocen además por las solicitudes de patente citadas al principio y/o pueden prepararse según los procedimientos allí indicados.

15 El procedimiento (A) se caracteriza porque se someten a una condensación intramolecular compuestos de fórmula (II), en la que A, B, D, W, X, Y y R⁸ tienen los significados indicados anteriormente, en presencia de una base.

20 Como diluyentes pueden usarse en caso del procedimiento (A) según la invención todos los disolventes orgánicos inertes. Preferentemente pueden usarse hidrocarburos, tales como tolueno y xileno, además éteres, tales como dibutiléter, tetrahidrofurano, dioxano, glicoldimetiléter y diglicoldimetiléter, además disolventes polares, tales como dimetilsulfóxido, sulfolano, dimetilformamida y N-metil-pirrolidona, así como alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, iso-propanol, butanol, iso-butanol y terc-butanol.

25 Como bases (agentes de desprotonación) pueden usarse en caso de la realización del procedimiento (A) según la invención todos los aceptores de protones habituales. Pueden usarse preferentemente óxidos, hidróxidos y carbonatos de metal alcalino y metal alcalinotérreo, tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, óxido de magnesio, óxido de calcio, carbonato de sodio, carbonato de potasio y carbonato de calcio, que pueden usarse también en presencia de catalizadores de transferencia de fase tales como por ejemplo cloruro de trietilbencilamonio, bromuro de tetrabutilamonio, Adogen 464 (=cloruro de metiltrialquil(C₈-C₁₀)amonio) o TDA 1 (=tris-(metoxietoxietil)-amina). Adicionalmente pueden usarse metales alcalinos tales como sodio o potasio. Además pueden usarse amidas e hidruros de metal alcalino y metal alcalinotérreo, tales como amida de sodio, hidruro de sodio e hidruro de calcio y además también alcoholatos de metal alcalino, tales como metilato de sodio, etilato de sodio y terc-butilato de potasio.

30 Las temperaturas de reacción pueden variarse en caso de la realización del procedimiento (A) según la invención dentro de un intervalo más grande. Generalmente se trabaja a temperaturas entre 0°C y 250°C, preferentemente entre 50°C y 150°C.

35 El procedimiento (A) según la invención se realiza generalmente a presión normal.

En caso de la realización del procedimiento (A) según la invención se usan los componentes de reacción de fórmula (II) y las bases de desprotonación generalmente en cantidades doblemente equimolares aproximadamente. Sin embargo también es posible usar uno u otro componente en un exceso más grande (hasta 3 Mol).

40 El procedimiento (B) se caracteriza porque se someten a una condensación intramolecular compuestos de fórmula (III), en la que A, B, W, X, Y y R⁸ tienen los significados indicados anteriormente, en presencia de un diluyente y en presencia de una base.

45 Como diluyentes pueden usarse en caso del procedimiento (B) según la invención todos los disolventes orgánicos inertes. Preferentemente pueden usarse hidrocarburos, tales como tolueno y xileno, además éteres, tales como dibutiléter, tetrahidrofurano, dioxano, glicoldimetiléter y diglicoldimetiléter, además disolventes polares, tales como dimetilsulfóxido, sulfolano, dimetilformamida y N-metil-pirrolidona. Además pueden usarse alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, iso-propanol, butanol, iso-butanol y terc-butanol.

50 Como bases (agentes de desprotonación) pueden usarse en caso de la realización del procedimiento (B) según la invención todos los aceptores de protones habituales. Pueden usarse preferentemente óxidos, hidróxidos y carbonatos de metal alcalino y metal alcalinotérreo, tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, óxido de magnesio, óxido de calcio, carbonato de sodio, carbonato de potasio y carbonato de calcio, que pueden usarse también en presencia de catalizadores de transferencia de fase tales como por ejemplo cloruro de trietilbencilamonio, bromuro de tetrabutilamonio, Adogen 464 (=cloruro de metiltrialquil(C₈-C₁₀)amonio) o TDA 1 (=tris-(metoxietoxietil)-amina). Adicionalmente pueden usarse metales alcalinos tales como sodio o potasio. Además pueden usarse amidas e hidruros de metal alcalino y metal alcalinotérreo, tales como amida de sodio, hidruro de sodio e hidruro de calcio y además también alcoholatos de metal alcalino, tales como metilato de sodio, etilato de

55 sodio e hidruro de calcio y además también alcoholatos de metal alcalino, tales como metilato de sodio, etilato de

sodio y terc-butilato de potasio.

Las temperaturas de reacción pueden variarse en caso de la realización del procedimiento (B) según la invención dentro de un intervalo más grande. Generalmente se trabaja a temperaturas entre 0°C y 250°C, preferentemente entre 50°C y 150°C.

5 El procedimiento según la invención (B) se realiza generalmente a presión normal.

En caso de la realización del procedimiento (B) según la invención se usan los componentes de reacción de fórmula (III) y las bases de desprotonación generalmente en cantidades equimolares aproximadamente. Sin embargo también es posible usar uno u otro componente en un exceso más grande (hasta 3 Mol).

10 El procedimiento (I- α) se caracteriza porque se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) respectivamente, con haluros de ácidos carboxílicos de fórmula (XIII) eventualmente en presencia de un diluyente y eventualmente en presencia de un aceptor ácido.

15 Como diluyentes pueden usarse en caso del procedimiento (I- α) según la invención todos los disolventes inertes frente a los haluros de ácido. Preferentemente pueden usarse hidrocarburos, tales como bencina, benceno, tolueno, xileno y tetralina, además hidrocarburos halogenados, tales como cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno y o-diclorobenceno, además cetonas, tales como acetona y metilisopropilcetona, adicionalmente éteres, tales como dietil éter, tetrahidrofurano y dioxano, además ésteres de ácidos carboxílicos, tales como acetato de etilo, y también disolventes polares fuertes, tales como dimetilsulfóxido y sulfolano. Cuando la estabilidad de hidrólisis del haluro de ácido lo permite, puede realizarse la reacción también en presencia de agua.

20 Como aceptor ácido se tienen en consideración en caso de la reacción según el procedimiento (I- α) según la invención todos los aceptores de ácidos habituales. Pueden usarse preferentemente aminas terciarias, tales como trietilamina, piridina, diazabicyclooctano (DABCO), diazabicycloundeceno (DBU), diazabicyclononeno (DBN), base de Hünig y N,N-dimetil-anilina, además óxidos de metal alcalinotérreo, tales como óxido de magnesio y calcio, además carbonatos de metal alcalino y alcalinotérreo, tales como carbonato de sodio, carbonato de potasio y carbonato de calcio así como hidróxidos alcalinos tales como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

25 Las temperaturas de reacción pueden variarse en caso del procedimiento (I- α) según la invención dentro de un intervalo más grande. Generalmente se trabaja a temperaturas entre -20°C y +150°C, preferentemente entre 0°C y 100°C.

30 En caso de la realización del procedimiento (I- α) según la invención se usan las sustancias de partida de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) y el haluro de ácido carboxílico de fórmula (XIII) en general respectivamente, en cantidades equivalentes aproximadamente. Sin embargo también es posible usar el haluro de ácido carboxílico en un exceso más grande (hasta 5 Mol). El tratamiento se realiza según procedimientos habituales.

El procedimiento (I- β) se caracteriza porque se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) con anhídridos de ácidos carboxílicos de fórmula (XIV) eventualmente en presencia de un diluyente y eventualmente en presencia de un aceptor ácido.

35 Como diluyentes pueden usarse en caso del procedimiento (I- β) según la invención preferentemente aquellos diluyentes que también se tienen en consideración preferentemente en caso del uso de haluros de ácido. Por lo demás puede actuar simultáneamente como diluyente también un anhídrido de ácido carboxílico usado en exceso.

40 Como aceptores de ácidos añadidos eventualmente se tienen en cuenta en caso del procedimiento (I- β) preferentemente aquellos aceptores de ácidos que se tienen en consideración preferentemente también en caso del uso de haluros de ácido.

Las temperaturas de reacción pueden variarse en caso del procedimiento (I- β) según la invención dentro de un intervalo más grande. Generalmente se trabaja a temperaturas entre -20°C y +150°C, preferentemente entre 0°C y 100°C.

45 En caso de la realización del procedimiento (I- β) según 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 (XIV) generalmente en cantidades aproximadamente equivalentes respectivamente. Sin embargo también es posible usar el anhídrido de ácido carboxílico en un exceso más grande (hasta 5 Mol). El tratamiento se realiza según procedimientos habituales.

50 En general se procede de modo que se elimina el diluyente y el anhídrido de ácido carboxílico presente en exceso así como el ácido carboxílico producido mediante destilación o mediante lavado con un disolvente orgánico o con agua.

El procedimiento (J) se caracteriza porque se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) respectivamente, con ésteres de ácido clorofórmico de fórmula (XV) eventualmente en presencia de un diluyente y eventualmente en presencia de un aceptor ácido.

- 5 Como aceptor ácido se tienen en consideración en caso de la reacción según el procedimiento (J) según la invención todos los aceptores de ácido habituales. Pueden usarse preferentemente aminas terciarias, tales como trietilamina, piridina, DABCO, DBU, DBN, base de Hünig y N,N-dimetil-anilina, además óxidos de metal alcalinotérreo, tales como óxido de magnesio y calcio, además carbonatos de metal alcalino y alcalinotérreo, tales como carbonato de sodio, carbonato de potasio y carbonato de calcio así como hidróxidos alcalinos tales como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.
- 10 Como diluyentes pueden usarse en caso del procedimiento (J) según la invención todos los disolventes inertes frente a los ésteres de ácido clorofórmico. Preferentemente pueden usarse hidrocarburos, tales como bencina, benceno, tolueno, xileno y tetralina, además hidrocarburos halogenados, tales como cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno y o-diclorobenceno, además cetonas, tales como acetona y metilisopropilcetona, adicionalmente éteres, tales como dietil éter, tetrahidrofurano y dioxano, además ésteres de ácidos carboxílicos, tales como acetato de etilo, y también disolventes fuertemente polares, tales como dimetilsulfóxido y sulfolano.
- 15 Las temperaturas de reacción pueden variarse en caso de la realización del procedimiento según la invención (J) dentro de un intervalo más grande. Si se trabaja en presencia de un diluyente y de un aceptor ácido, entonces las temperaturas de reacción se encuentran generalmente entre -20°C y +100°C, preferentemente entre 0°C y 50°C.
- El procedimiento según la invención (J) se realiza generalmente a presión normal.
- 20 En caso de la realización del procedimiento (J) según la invención se usan las sustancias de partida de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) y el correspondiente éster de ácido clorofórmico de fórmula (XIII) en general respectivamente, en cantidades equivalentes aproximadamente. Sin embargo también es posible usar uno u otro componente en un exceso más grande (hasta 2 Mol). El tratamiento se realiza según procedimientos habituales. En general se procede de modo que se eliminan las sales precipitadas y se concentra la mezcla de reacción que queda extrayendo el diluyente.
- 25 El procedimiento (L) según 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 (XVII) eventualmente en presencia de un diluyente y eventualmente en presencia de un aceptor ácido.
- En caso del procedimiento de preparación (L) 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 (XVII) a -20°C a 150°C, preferentemente a 20°C a 70°C.
- 30 Como diluyentes añadidos eventualmente pueden tenerse en cuenta todos los disolventes orgánicos polares inertes tales como éteres, amidas, nitrilos, sulfonas, sulfóxidos o hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno.
- Preferentemente se usan dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano, dimetilformamida, cloruro de metileno.
- 35 Si se prepara en una forma de realización preferente mediante la adición de agentes de desprotonación fuertes (tales como por ejemplo hidruro de sodio o terc-butilato de potasio) la sal de enolato de los compuestos (I-1-a) a (I-2-a), puede prescindirse de la adición adicional de aceptores de ácidos.
- Si se usan aceptores de ácidos, entonces se tienen en cuenta bases inorgánicas u orgánicas habituales, mencionándose a modo de ejemplo hidróxido de sodio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, piridina, trietilamina.
- 40 La reacción puede realizarse a presión normal o a presión elevada, preferentemente se trabaja a presión normal. El tratamiento se realiza según procedimientos habituales.
- El procedimiento (N) se caracteriza porque se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) con hidróxidos metálicos o alcóxidos metálicos de fórmula (XIX) o aminas de fórmula (XX), eventualmente en presencia de un diluyente.
- 45 Como diluyentes pueden usarse en caso del procedimiento (N) según la invención preferentemente éteres tales como tetrahidrofurano, dioxano, dietiléter o sin embargo alcoholes tales como metanol, etanol, iso-propanol, sin embargo también agua.
- El procedimiento (N) según la invención se realiza generalmente a presión normal.
- Las temperaturas de reacción se encuentran generalmente entre -20°C y 100°C, preferentemente entre 0°C y 50°C.
- 50 El procedimiento (P) se caracteriza porque se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a') a (I-2-a'), en las que A, B, D, X e Y tienen los significados indicados anteriormente y W' representa preferentemente bromo, con alcoholes de fórmula W-OH en la que W tiene el significado indicado anteriormente en presencia de una base y de una sal de Cu-I (por ejemplo CuBr o CuI).

- 5 Como diluyentes pueden usarse en caso del procedimiento (P) según la invención todos los disolventes orgánicos inertes. Preferentemente pueden usarse hidrocarburos, tales como tolueno y xileno, además éteres, tales como dibutiléter, tetrahidrofurano, dioxano, glicoldimetiléter y diglicoldimetiléter, además disolventes polares, tales como dimetilsulfóxido, sulfolano, dimetilformamida, dimetilacetamida y N-metil-pirrolidona, ésteres tales como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo así como alcoholes de fórmula W-OH tal es como por ejemplo metanol, etanol, propanol, iso-propanol, butanol, iso-butanol, terc-butanol, glicolmonometiléter o dietilenglicolmonometiléter.
- 10 Como bases (agentes de desprotonación) pueden usarse en caso de la realización del procedimiento (P) según la invención todos los aceptores de protones habituales. Preferentemente pueden usarse metales alcalinos tales como sodio o potasio. Además pueden usarse amidas e hidruros de metal alcalino y metal alcalinotérreo, tales como amida de sodio, hidruro de sodio y hidruro de calcio y preferentemente también alcoholatos de metal alcalino, tales como metilato de sodio, etilato de sodio, isopropilato de sodio, terc-butilato de sodio y terc-butilato de potasio.
- 15 Las temperaturas de reacción pueden variarse en caso de la realización del procedimiento (P) según la invención dentro de un intervalo más grande. Generalmente se trabaja a temperaturas entre 0°C y 250°C, preferentemente entre 50°C y 150°C. El procedimiento (P) según la invención se realiza generalmente a presión normal.
- 15 En caso de la realización del procedimiento (P) según la invención se hacen reaccionar los componentes de reacción de fórmula (I-1-a') a (I-2-a') generalmente con excesos de los alcoholes W-OH y de las bases hasta 20 mol, preferentemente 3 a 5 mol. Las sales de cobre-I se usan por regla general de manera catalítica: de 0,001 mol a 0,5 mol, preferentemente de 0,01 mol a 0,2 mol. Sin embargo también es posible usar éstas de manera equimolar.
- 20 Los principios activos son adecuados con buena compatibilidad con plantas y favorable toxicidad de animales de sangre caliente para combatir plagas animales, especialmente insectos, arácnidos y nematodos, que están presentes en la agricultura, en bosques, en la protección de materiales o provisiones así como en el sector higiénico. Pueden usarse preferentemente como agentes protectores de plantas. Son eficaces frente a las clases de sensibilidad normal y resistentes así como frente a todas o algunas fases de desarrollo. A las plagas mencionadas anteriormente pertenecen:
- 25 Del orden Isopoda por ejemplo *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.
 Del orden Diplopoda por ejemplo *Bianiulus guttulatus*.
 Del orden Chilopoda por ejemplo *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spp.*
 Del orden Symphyla por ejemplo *Scutigeraella immaculata*.
 Del orden Thysanura por ejemplo *Lepisma, saccharina*.
- 30 Del orden Collembola por ejemplo *Onychiurus armatus*.
 Del orden Orthoptera por ejemplo *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus spp.*, *Schistocerca gregaria*.
 Del orden Blattaria por ejemplo *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*.
- 35 Del orden Dermaptera por ejemplo *Forficula auricularia*.
 Del orden Isoptera por ejemplo *Reticulitermes spp.*
 Del orden Phthiraptera por ejemplo *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spp.*, *Linognathus spp.*, *Trichodectes spp.*, *Damalinia spp.*
- 40 Del orden Thysanoptera por ejemplo *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*, *Thrips palmi*, *Frankliniella accidentalis*.
 Del orden Heteroptera por ejemplo *Eurygaster spp.*, *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma spp.*
 Del orden Homoptera 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 corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus spp.*, *Psylla spp.*
- 50 Del orden Lepidoptera por ejemplo *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella xylostella*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis*

5 *chrysoorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*, *Cnaphalocerus* spp., *Oulema oryzae*.

10 Del orden Coleoptera 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*, *Lissorhoptus oryzophilus*.

15 Del orden Hymenoptera por ejemplo *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.

20 Del orden Diptera 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., *Stomoxis* 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 Siphonaptera por ejemplo *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp.

25 De la clase de Arachnida por ejemplo *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*, *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptura 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 parásitos 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.

Los compuestos o combinaciones de principios activos según la invención también pueden usarse eventualmente en concentraciones y cantidades de aplicación determinadas como herbicidas. Los compuestos pueden usarse eventualmente también como productos intermedios o productos de partida para la síntesis de otros principios activos.

35 Según la invención, pueden tratarse todas las plantas y partes de las plantas. Por plantas se entiende a este respecto todas las plantas y poblaciones de las plantas, tales como plantas de cultivo o plantas silvestres deseadas y no deseadas (incluidas las plantas de cultivo que están presentes de manera natural). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que pueden obtenerse mediante procedimientos de mejora y optimización convencionales o mediante procedimientos biotecnológicos y de tecnología genética o combinaciones de estos procedimientos, incluidas las plantas transgénicas e incluidas las variedades de plantas que no pueden protegerse o que pueden protegerse mediante la ley de protección de variedades. Por partes de las plantas debe entenderse todas las partes aéreas y subterráneas y órganos de las plantas, tales como brote, hoja, flor y raíz, mencionándose a modo de ejemplo las hojas, acículas, tallos, troncos, flores, cuerpos fructíferos, frutos y semillas así como raíces, tubérculos y rizomas. A las partes de las plantas pertenece también el material de cosecha así como material de proliferación vegetativo y generativo, por ejemplo esquejes, tubérculos, rizomas, acodos y semillas.

50 El tratamiento según la invención de las plantas y partes de las plantas con los principios activos o las combinaciones de principios activos se realiza directamente o mediante la acción sobre su entorno, hábitat o lugar de almacenamiento según los procedimientos de tratamiento habituales, por ejemplo mediante inmersión, rociado, inyección, vaporización, pulverizado, espolvoreado, extensión y en el caso de material de proliferación, especialmente en el caso de semillas, además mediante envolturas de una capa o de múltiples capas.

Los principios activos o las combinaciones de principios activos pueden convertirse en las formulaciones habituales, tales como disoluciones, emulsiones, polvos humectables para aspersión, suspensiones, polvos, productos de espolvoreo, pastas, polvos solubles, productos granulados, concentrados de suspensiones-emulsiones, sustancias naturales y sintéticas impregnadas de principios activos, así como microencapsulaciones, en sustancias poliméricas.

55 Estas formulaciones se preparan de manera conocida, por ejemplo mediante mezclado de los principios activos con diluyentes, o sea disolventes líquidos y/o vehículos sólidos, eventualmente con el uso de agentes tensioactivos, o sea emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes espumantes.

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

Como vehículos sólidos se tienen en cuenta:

por ejemplo sales de amonio y polvos minerales naturales, tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas y polvos minerales sintéticas, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos, como vehículos sólidos para productos granulados se tienen en cuenta: por ejemplo rocas naturales fraccionadas y rotas tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita así como productos granulados sintéticos a partir de polvos inorgánicos y orgánicos así como productos granulados a partir de material orgánico tal como serrín, cáscaras de coco, mazorcas de maíz y tallos de tabaco; agentes emulsionantes y/o espumantes se tienen en cuenta: por ejemplo emulsionantes aniónicos y no ionógenos, tales como ésteres de ácidos grasos de polioxietileno, éteres de alcoholes grasos de polioxietileno, por ejemplo alquilarilpoliglicoléter, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de arilo así como hidrolizados de proteínas; como dispersantes se tienen en cuenta: por ejemplo lejías sulfíticas residuales-lignina y metilcelulosa.

Pueden usarse en las formulaciones adhesivos tales como carboximetilcelulosa, polímeros en forma de látex, granos o en polvo sintéticos y naturales, tales como goma arábica, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), así como fosfolípidos naturales, tales como cefalinas y lecitinas y fosfolípidos sintéticos. Aditivos adicionales pueden ser aceites minerales y vegetales.

Pueden usarse colorantes tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo óxido de hierro, óxido de titanio, azul de Prusia y colorantes orgánicos, tales como colorantes de alizarina, azoicos y de ftalocianina metálica y oligonutrientes tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y cinc.

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

Los principios activos según la invención pueden usarse como tales o en sus formulaciones también en mezcla con fungicidas, bactericidas, acaricidas, nematocidas o insecticidas conocidos, para ampliar de ese modo por ejemplo el espectro de acción o prevenir desarrollos de resistencia. En muchos casos se obtienen a este respecto efectos sinérgicos, es decir la actividad de la mezcla es mayor que la actividad de los componentes individuales.

Como componentes de mezcla se tienen en cuenta por ejemplo los siguientes compuestos:

Fungicidas:

2-fenilfenol; sulfato de 8-hidroxiquinolina; acibenzolar-S-metilo; aldimorf; amidoflumet; ampropilfos-potásico; andoprim; anilazina; azaconazol; azoxistrobina; benalaxilo; benodanilo; benomilo; bentiavalcarb-isopropilo; benzamacrilo; benzamacrilo-isobutilo; bilanafos; binapacrilo; bifenilo; bitertanol; blasticidina-S; bromuconazol; bupirinato; butiobato; butilamina; poli(sulfuro de calcio); capsamicina; captafol; captán; carbendazima; carboxina; carpropamida; carvona; quinometionato; clobentiazona; clorfenazol; cloroneb; clorotalonil; clozolinato; clozilación; ciazofamida; ciflufenamida; cimoxanilo; ciproconazol; ciprodinilo; ciprofuram; Dagger G; debacarb; diclofluanida; diclona; diclorofeno; diclocimet; diclomezina; diclorán; dietofencarb; difenoconazol; diflumentorim; dimetirimol; dimetomorf; dimoxistrobina; diniconazol; diniconazol-M; dinocap; difenilamina; dipiritiona; ditalimfos; ditionona; dodina; drazoxolón; edifenfos; epoxiconazol; etaboxam; etirimol; etridiazol; famoxadona; fenamidona; fenapanilo; fenarimol; fenbuconazol; fenfuram; fenhexamida; fenitropán; fenoxanilo; fenciclonilo; fenpropidina; fenpropimorf; ferbam; fluazinam; flubenzimina; fludioxonilo; flumetover, flumorf; fluoromida; fluoxastrobina; fluquinconazol; flurprimidol; flusilazol; flusulfamida; flutolanilo; flutriafol; folpet; fosetilo-Al; fosetilo sódico; fuberidazol; furalaxilo; furametpir; furcarbanilo; furmeciclox; guazatina; hexaclorobenceno; hexaconazol; himexazol; imazalilo; imibenconazol; triacetato de iminocadina; tris(albésilato) de iminocadina; yodocarb; ipconazol; iprobenfos; ilprodiona; iprovalcarb; ilrumamicina; isoprotiolo; isovaldiona; kasugamicina; kresoxim-metilo; mancozeb; maneb; meferimzona; mepanipirim; mepronilo; metalaxilo; metalaxilo-M; metconazol; metasulfocarb; metfuroxam; metiram; metominostrobina; metsulfovax; mildiomicina; miclobutanilo; miclozolina; natamicina; nicobifeno; nitrotrai-isopropilo; noviflumurona; nuarimol; ofurace; orisastrobina; oxadixilo; ácido oxolínico; oxpoconazol; oxicarboxina; oxifentina; paclobutrazol; pefurazoato; penconazol; pencicurona; fosdifeno; fitalida; picoxistrobina; piperalina; polioxins; polioxorim; probenazol; procloraz; procimidona; propamocarb; propanosina-sódica; propiconazol; propineb; proquinazid; protioconazol; piraclostrobina; pirazofos; pirifenox; pirimetanilo; piroquilona; piroxifur; pirrolnitrina; quinconazol; quinoxifeno; quintozeno; simeconazol; espiroxamina; sulfur; tebuconazol; tecloftalam; tecnazeno; tetciclacis; tetraconazol; tiabendazol; ticiofeno; tifulzamida; tiofanato-metilo; tiram; tioximida; tolclifos-metilo; toliifluanida; triadimefona; triadimenol; triazbutilo; triazóxido; triciclamida; triciclazol; tridemorf; trifloxistrobina;

triflumizol; triforina; triticonazol; uniconazol; validamicina A; vinclozolina; zineb; ziram; zoxamida; (2S)-N-[2-[4-[[3-(4-clorofenil)-2-propinil]oxi]-3-metoxifenil]-etil]-3-metil-2-[(metilsulfonil)amino]-butanoamida; 1-(1-naftalenil)-1H-pirrol-2,5-diona; 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)-piridina; 2-amino-4-metil-N-fenil-5-tiazolcarboxamida; 2-cloro-N-(2,3-dihidro-1,1,3-trimetil-1H-inden-4-il)-3-piridincarboxamida; 3,4,5-tricloro-2,6-piridindicarbonitrilo; actinovato; cis-1-(4-clorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-cicloheptanol; 1-(2,3-dihidro-2,2-dimetil-1H-inden-1-il)-1H-imidazol-5-carboxilato de metilo; carbonato de monopotasio; N-(6-metoxi-3-piridinil)-ciclopropanocarboxamida; N-butil-8-(1,1-dimetiletil)-1-oxaespiro[4.5]decano-3-amina; tetratiocarbonato de sodio;

así como preparaciones y sales de cobre, tales como mezcla Burdeos; hidróxidos de cobre; naftenatos de cobre; oxiclururos de cobre; sulfatos de cobre; cufraneb; óxidos cuproso; mancobre; oxinacobre.

10 **Bactericidas:**

bronopol, diclorofeno, nitrapirina, dimetilditiocarbamato de níquel, kasugamicina, octilina, ácido furanocarboxílico, oxitetraciclina, probenazol, estreptomycin, teclotalam, sulfato de cobre y otras preparaciones de cobre.

Insecticidas / acaricidas / nematocidas:

- 15 abamectina, ABG-9008, acefato, acequinocilo, acetamiprid, acetoprol, acrinatrina, AKD-1022, AKD-3059, AKD-3088, alanicarb, aldicarb, aldoxicarb, aletrina, alfa-cipermetrina (alfametrina), amidoflomet, aminocarb, amitraz, avermectina, AZ-60541, azadiractina, azametifos, azinfos-metilo, azinfos-etilo, azociclotina, *Bacillus popilliae*, *Bacillus sphaericus*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus thuringiensis*, *Bacillus thuringiensis* cepa EG-2348, *Bacillus thuringiensis* cepa GC-91, *Bacillus thuringiensis* cepa NCTC-11821, baculovirus, *Beauveria bassiana*, *Beauveria tenella*, benclotiaz, bendiocarb, benfuracarb, bensultap, benzoximato, beta-ciflutrina, beta-cipermetrina, 20 bifenazato, bifentrina, binapacril, bioaletrina, isómero bioaletrina-S-ciclopentilo, bioetanometrino, biopermetrina, bioresmetrina, bistriflurona, BPMC, brofenprox, bromofos-etilo, bromopropilato, bromfeninfos (-metilo), BTG-504, BTG-505, bufencarb, buprofezina, butatíofos, butocarboxima, butoxicarboxima, butilpiridabeno, cadusafos, camfeclor, carbarilo, carbofurano, carbofenotona, carbosulfán, cartap, CGA-50439, quinometionato, clordano, clordimeform, cloetocarb, cloretoxifos, clorfenapir, clorfeninfos, clorfluazurona, clormefos, clorobencilato, 25 cloropirina, clorproxifeno, clorpirifos-metilo, clorpirifos (-etilo), clovaportrina, cromafenozida, cis-cipermetrina, cis-resmetrina, cis-permetrina, clocitrina, cloetocarb, cofentezina, clotianidina, clotiazobeno, codlemona, cumafos, cianofenfos, cianofos, ciclopreno, cicloprotrina, *Cydia pomonella*, ciflutrina, cihalotrina, cihexatina, cipermetrina, cifenotrina (isómero 1R-trans), ciromazina, DDT, deltametrina, demeton-S-metilo, demeton-S-metilsulfona, diafentiurona, dialifos, diazinona, diclofentona, 30 diclorvos, dicofol, dicrotofos, diciclanilo, diflubenzurona, dimeflutrina, dimetoato, dimetilinfos, dinobutona, dinocap, dinotefurano, diofenolano, disulfotona, docusato sódico, dofenapina, DOWCO-439, eflusilanato, emamectina, emamectina-benzoato, empertrina (isómero 1R), endosulfán, *Entomophthora spp.*, EPN, esfenvalerato, etiofenocarb, etiprol, etiona, etoprofos, etofenprox, etoxazol, etrimfos, famfur, fenamifos, fenazaquina, óxido de fenbutatina, fenflutrina, fenitrotiona, fenobucarb, fenotiocarb, fenoxacrim, 35 fenoxicarb, fenpropatrina, fempirad, fempiritrina, fempiroximato, fensulfotona, fentona, fentrifanilo, fenvalerato, fipronilo, flonicamida, fluacripirim, fluazurona, flubenzimina, flubrocitrinato, flucicloxurona, flucitrinato, flufenerim, flufenoxurona, flufenprox, flumetrina, flupirazofos, flutenzina (flufenzina), fluvalinato, fonofos, formetanato, formotiona, fosmetilano, fostiazato, fubfenprox (fluproxifeno), furatiocarb, gamma-cihalotrina, gamma-HCH, gossyplure, grandlure, granulovirus, 40 halfenprox, halofenoza, HCH, HCN-801, heptenofos, hexaflumurona, hexitiazox, hidrametilnona, hidropreno, IKA-2002, imidacloprid, imiprotrina, indoxacarb, yodofenfos, iprobenfos, isazofos, isofenfos, isoprocarb, isoxationa, ivermectina, japonilure, kadetrina, virus de la poliedrosis nuclear, quinopreno, 45 lambda-cihalotrina, lindano, lufenurona, malationa, mecarbam, mesulfenfos, metaldehído, metam-sódico, metacrifos, metamidofos, *Metharhizium anisopliae*, *Metharhizium flavoviride*, metidationa, metiocarb, metomilo, metopreno, metoxiclor, metoxifenoza, metoflutrina, metolcarb, metoxadiazona, mevinfos, milbemectina, milbemicina, MKI-245, MON-45700, monocrotofos, moxidectina, MTI-800, 50 naled, NC-104, NC-170, NC-184, NC-194, NC-196, niclosamida, nicotina, nitenpiram, nitiazina, NNI-0001, NNI-0101, NNI-0250, NNI-9768, novalurona, noviflumurona, OK-5101, OK-5201, OK-9601, OK-9602, OK-9701, OK-9802, ometoato, oxamilo, oxidemetonmetilo, *Paecilomyces fumosoroseus*, paration-metilo, paration (-etilo), permetrina (cis-, trans-), petróleo, PH-6045, fenotrina (isómero 1R-trans), fentoato, forato, fosalona, fosmet, fosfamidona, fosfocarb, foxim, butóxido de piperonilo, 55 pirimicarb, pirimifos-metilo, pirimifos-etilo, oleato de potasio, praletrina, profenofos, proflutrina, promecarb, propafos, propargita, propetamfos, propoxur, protiofos, protoato, protifenbuto, pimetrozina, piraclifos, piresmetrina, piretrum, piridabeno, piridalilo, piridafentona, piridationa, pirimidifeno, piriproxifeno, quinalfos, resmetrina, RH-5849, ribavirina, RU-12457, RU-15525, 60 S-421, S-1833, salitiona, sebufos, SI-0009, silafluofeno, espinosad, espirodicloro, espiromesifeno, espirotetramato, sulfluramida, sulfotep, sulprofos, SZI-121, tau-fluvalinato, tebufenoza, tebufenpirad, tebupirimfos, teflubenzurona, teflutrina, temefos, temvinfos, terbam,

- terbufos, tetraclorvinfos, tetradifona, tetrametrina, tetrametrina (isómero 1R), tetrasul; theta-cipermetrina, tiaclopid, tiametoxam, tiapronilo, tiatrifos, hidrogenooxalato de tiociclam, tiodicarb, tiofanox, tiometona, miosultap-sódico, thuringiensina, tolfenpirad, tralocitrina, tralometrina, transflutrina, triaraten, triazamato, triazofos, triazurona, triclofenidina, triclorfona, *Trichoderma atroviride*, triflumurona, trimetacarb, vamidotona, vaniliprol, verbutina, *Verticillium lecanii*, WL-108477, WL-40027, YI-5201, YI-5301, YI-5302, XMC, xililcarb, ZA-3274, zeta-cipennetrina, zolaprofos, ZXI-8901,
- 5 el compuesto carbamato de 3-metil-fenil-propilo (tsumacida Z),
 10 el compuesto 3-(5-cloro-3-piridinil)-8-(2,2,2-trifluoretil)-8-azabicyclo[3.2.1]octan-3-carbonitrilo (n.º de registro CAS 185982-80-3) y el isómero 3-endo correspondiente (n.º de registro CAS 185984-60-5) (véanse los documentos WO-96/37494, WO-98/25923),
 así como preparados que contienen extractos de plantas, nematodos, hongos o virus de acción insecticida.
- 15 También es posible una mezcla con otros principios activos conocidos, como herbicidas o con abonos y reguladores del crecimiento.

Los principios activos según la invención pueden encontrarse además en el caso de su uso como insecticidas en sus formulaciones habituales en el comercio así como en las formas de aplicación preparadas a partir de estas formulaciones en mezcla con sinergistas. Los sinergistas son compuestos, mediante los que se aumenta la acción de los principios activos sin que el sinergista añadido deba ser eficazmente activo por sí mismo.

20

El contenido en principio activo de las formas de aplicación preparadas a partir de las formulaciones habituales en el comercio puede variar en amplios intervalos. La concentración de principio activo de las formas de aplicación puede encontrarse desde el 0,0000001% hasta el 95% en peso de principio activo, preferentemente entre el 0,0001% y el 1% en peso.

25

La aplicación se realiza de una manera habitual ajustada a las formas de aplicación.

En caso de la aplicación contra plagas de higiene y provisiones, el principio activo o las combinaciones de principios activos se caracterizan por una acción residual excelente sobre madera y arcilla así como por una buena estabilidad frente a álcalis en bases enfriadas.

Tal como se mencionó ya anteriormente, pueden tratarse según la invención todas las plantas y sus partes. En una forma de realización preferente se tratan las especies de plantas y variedades de plantas que están presentes de manera natural u obtenidas mediante procedimientos de cultivo biológicos convencionales, tal como hibridación o fusión de protoplastos así como su partes. En otra forma de realización preferente se tratan plantas y variedades de plantas transgénicas que se obtuvieron mediante procedimientos de tecnología genética eventualmente en combinación con procedimientos convencionales (microorganismos modificados genéticamente) y sus partes. Los términos "partes" o "partes de las plantas" o "partes de plantas" se explicaron anteriormente.

30

35

De manera especialmente preferente se tratan según la invención plantas de los variedades de plantas habituales en el comercio o que se usan en la práctica respectivamente. Por variedades de plantas se entienden las plantas con nuevas propiedades ("rasgos"), que se han cultivado tanto mediante cultivo convencional, mediante mutagénesis o mediante técnicas de ADN recombinantes. Estas pueden ser variedades, bio y genotipos.

Según las especies de plantas o variedades de plantas, su ubicación y condiciones de crecimiento (suelos, clima, periodo de vegetación, nutrición) pueden producirse también mediante el tratamiento según la invención efectos ("sinérgicos") super-aditivos. Así son posibles por ejemplo bajas cantidades de aplicación y/o ampliaciones del espectro de acción y/o un aumento de la acción de las sustancias y agentes que pueden usarse según la invención, crecimiento de las plantas mejorado, tolerancia elevada frente a altas o bajas temperaturas, tolerancia elevada frente a la sequedad o frente al porcentaje de humedad o la salinidad del suelo, capacidad de florecer elevada, cosecha simplificada, aceleración de la madurez, mayor producción de la cosecha, mayor calidad y/o mayor valor nutritivo de los productos de la cosecha, mayor estabilidad de almacenamiento y/o procesabilidad de los productos de la cosecha, que superan los efectos que han de esperarse en realidad.

40

45

A las plantas o variedades de plantas (obtenidas por tecnología genética) transgénicas que han de tratarse según la invención preferentes pertenecen todas las plantas que se obtuvieron mediante la modificación por tecnología genética de material genético que confiere a estas plantas propiedades ("rasgos") valiosas especialmente ventajosas. Ejemplos de tales propiedades son crecimiento de las plantas mejorado, tolerancia elevada frente a altas o bajas temperaturas, tolerancia elevada frente a la sequedad o frente al porcentaje de humedad o la salinidad del suelo, capacidad de florecer elevada, cosecha simplificada, aceleración de la madurez, mayor producción de la cosecha, mayor calidad y/o mayor valor nutritivo de los productos de la cosecha, mayor estabilidad de almacenamiento y/o procesabilidad de los productos de la cosecha. Ejemplos especialmente destacados y adicionales de tales propiedades son una elevada defensa de las plantas frente a las plagas microbianas y animales, tales como frente a insectos, ácaros, hongos fitopatógenos, bacterias y/o virus así como una tolerancia elevada de

50

55

las plantas frente a principios activos herbicidas determinados. Como ejemplos de las plantas transgénicas se mencionan las plantas de cultivo importantes, tales como cereales (trigo, arroz), maíz, soja, patata, algodón, colza, nabos, remolacha azucarera así como plantas de fruta (con las frutas manzana, peras, cítricos y uvas), destacándose especialmente maíz, soja, patata, algodón y colza. Como propiedades ("rasgos") se destacan especialmente la elevada defensa de las plantas frente a insectos mediante toxinas que se producen en las plantas, particularmente aquéllas que se generan mediante el material genético de *Bacillus thuringiensis* (por ejemplo mediante los genes CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb y CryIF así como sus combinaciones) en las plantas (en lo sucesivo "plantas Bt"). También como propiedades ("rasgos") se destacan especialmente la elevada defensa de las plantas frente a hongos, bacterias y virus mediante resistencia adquirida sistémica (SAR), sistemina, fitoalexina, desencadenantes así como genes de resistencia y toxinas y proteínas expresadas de manera correspondiente. Además como propiedades ("rasgos") se destacan especialmente la elevada tolerancia de las plantas frente a determinados principios activos herbicidas, por ejemplo imidazolinonas, sulfonilureas, glifosatos o fosfotricina (por ejemplo gen "PAT"). Los genes que confieren en cada caso las propiedades ("rasgos") deseadas también pueden existir en combinaciones entre sí en las plantas transgénicas. Como ejemplos de "plantas Bt" se mencionan las variedades de maíz, las variedades de algodón, las variedades de soja y las variedades de patata que se venden bajo las denominaciones comerciales YIELD GARD® (por ejemplo maíz, algodón, soja), KnockOut® (por ejemplo maíz), StarLink® (por ejemplo maíz), Bollgard® (algodón), Nucotr® (algodón) y NewLeaf® (patata). Como ejemplos de plantas tolerantes a herbicidas se mencionan las variedades de maíz, las variedades de algodón y las variedades de soja, que se venden bajo las denominaciones comerciales Roundup Ready® (tolerancia frente a glifosatos, por ejemplo maíz, algodón, soja), Liberty Link® (tolerancia frente a fosfotricina, por ejemplo colza), IMI® (tolerancia frente a imidazolinonas) y STS® (tolerancia frente a sulfonilureas, por ejemplo maíz). Como plantas resistentes a herbicidas (cultivadas de manera convencional para la tolerancia a herbicidas) también se mencionan las variedades que se comercializan bajo la denominación Clearfield® (por ejemplo maíz). Naturalmente, estas afirmaciones también valen para las variedades de plantas desarrolladas en el futuro o venideras en el mercado en un futuro con estas o propiedades ("rasgos") genéticas desarrolladas en un futuro.

Las plantas mencionadas pueden tratarse de manera especialmente ventajosa con los compuestos según la invención o las mezclas de principios activos según la invención. Los intervalos de preferencia dados anteriormente en el caso de principios activos o mezclas valen también para el tratamiento de estas plantas. Se destaca especialmente el tratamiento de las plantas con los compuestos o mezclas mencionados de manera especial en el presente texto.

Los principios activos o las combinaciones de principios activos según la invención no actúan sólo contra las plagas de plantas, higiénicas y de provisiones, sino también en el sector de la veterinaria contra parásitos animales (ectoparásitos) tales como garrapatas duras, garrapatas blandas, ácaros de sarna, trombicúlidos, moscas (picadoras y chupadoras), larvas de moscas parasitarias, piojos, malófagos de pelo, malófagos de plumas y pulgas. A estos parásitos pertenecen:

Del orden Anoplurida por ejemplo *Haematopinus spp.*, *Linognathus spp.*, *Pediculus spp.*, *Phthirus spp.*, *Solenopotes spp.*

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

Del orden Diptera y los subórdenes Nematocera así como Brachycera 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.*, *Phillipomyia 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 Siphonaptera por ejemplo *Pulex spp.*, *Ctenocephalides spp.*, *Xenopsylla spp.*, *Ceratophyllus spp.*

Del orden Heteroptera por ejemplo *Cimex spp.*, *Triatoma spp.*, *Rhodnius spp.*, *Panstrongylus spp.*

Del orden Blattaria por ejemplo *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Blattella germanica*, *Supella spp.*

De la subclase Acari (Acarida) y las órdenes 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.*, *Railletia spp.*, *Pneumonyssus spp.*, *Sternostoma spp.*, *Varroa spp.*

Del orden Actinieda (Prostigmata) y Acaridida (Astigmata) por ejemplo *Acarapis spp.*, *Cheyletiella spp.*, *Ornithocheyletia 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.

Los principios activos o las combinaciones de principios activos según la invención también son adecuados para combatir artrópodos, que afectan a los animales útiles agropecuarios, tales como por ejemplo ganado vacuno, ganado ovino, cabras, caballos, cerdos, asnos, camellos, búfalos, conejos, gallinas, pavos, patos, gansos, abejas, otros animales domésticos tales como por ejemplo perros, gatos, pájaros de jaula, peces de acuarios así como los denominados animales para experimentación, tales como por ejemplo hámsteres, cobayas, ratas y ratones. Mediante el combate de estos artrópodos deben disminuirse las muertes y las pérdidas de rendimiento (en el caso de carne, leche, lana, pieles, huevos, miel, etc.) de tal modo que es posible una tenencia de animales fácil y económica mediante el uso de los principios activos según la invención.

La aplicación de los principios activos o las combinaciones de principios activos según la invención se realiza en el sector veterinario de manera conocida mediante la administración enteral en forma de por ejemplo comprimidos, cápsulas, brebajes, pociones, productos granulados, pastas, bolos, del procedimiento de alimentación directa, de supositorios, mediante administración parenteral, tal como por ejemplo mediante inyecciones (intramuscular, subcutánea, intravenosa, intraperitoneal entre otras), implantes, mediante aplicación nasal, mediante aplicación dérmica en forma por ejemplo de inmersión o baños (sumersión), pulverizado (pulverizador), infusión (vertido dorsal y en la cruz "Pour-on y Spot-on"), de lavado, de espolvoreado así como con ayuda de cuerpos moldeados que contienen principios activos, tales como collares, marcas en la oreja, marcas en el rabo, bandas en las extremidades, ronzales, dispositivos de marcación etc.

En el caso de la aplicación para el ganado, aves, animales domésticos etc., pueden aplicarse los principios activos o las combinaciones de principios activos como formulaciones (por ejemplo polvos, emulsiones, productos que pueden fluir), que contienen los principios activos en una cantidad del 1% en peso al 80% en peso, directamente o tras la dilución de 100 a 10.000 veces, o usarse como baño químico.

Además se encontró que los compuestos o las combinaciones de principios activos según la invención muestran una alta acción insecticida frente a insectos que destruyen materiales técnicos.

A modo de ejemplo y preferentemente (pero sin limitar) se mencionan los insectos siguientes:

Coleópteros tales 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*, *Trogoxilon aequale*, *Minthes rugicollis*, *Xyleborus spec.* *Tryptodendron spec.* *Apate monachus*, *Bostrychus capucins*, *Heterobostrychus brunneus*, *Sinoxilon spec.* *Dinoderus minutus*.

Himenópteros tales como *Sirex juvencus*, *Urocerus gigas*, *Urocerus gigas taignus*, *Urocerus augur*.

Termitas tales como *Kaloterms flavicollis*, *Cryptotermes brevis*, *Heterotermes indicola*, *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes santonensis*, *Reticulitermes lucifugus*, *Mastotermes darwiniensis*, *Zootermopsis nevadensis*, *Coptotermes formosanus*.

Lepismátidos tales como *Lepisma saccharina*.

Por materiales técnicos se entiende en el presente contexto materiales inertes, tales como preferentemente plásticos, adhesivos, pegamentos, papel y cartón, piel, madera, productos del procesamiento de la madera y pinturas. De manera muy especialmente preferente se trata en caso del material que va a protegerse frente a la infestación de insectos de madera y productos del procesamiento de la madera.

Por madera y productos del procesamiento de la madera, que pueden protegerse mediante el agente según la invención o mezclas que lo contienen, se entiende a modo de ejemplo:

madera de construcción, vigas de madera, traviesas del ferrocarril, partes de puentes, embarcaderos, vehículos de madera, cajas, palés, contenedores, postes telefónicos, revestimientos de madera, ventanas y puertas de madera, madera contrachapada, tableros de virutas, trabajos de carpintería o productos de madera, que se usan muy en general en la construcción de casas o en la carpintería de obra.

Los principios activos o las combinaciones de principios activos pueden aplicarse como tal, en forma de concentrados o formulaciones generalmente habituales tales como polvos, productos granulados, disoluciones, suspensiones, emulsiones o pastas.

Las formulaciones mencionadas pueden prepararse de manera en sí conocida, por ejemplo mediante mezclado de los principios activos con al menos un disolvente o diluyente, emulsionante, dispersante y/o aglutinante o agente de fijación, repelente al agua, eventualmente secantes y estabilizadores de UV y eventualmente colorantes y pigmentos así como otros agentes auxiliares del procesamiento. Los concentrados o agentes insecticidas usados para la protección de madera y productos de madera contienen el principio activo según la invención en una concentración del 0,0001% al 95% en peso, especialmente del 0,001% al 60% en peso.

La cantidad de los concentrados o agentes usados depende del tipo y de la presencia de los insectos y del medio. La cantidad de uso óptima puede determinarse en caso de la aplicación mediante series de pruebas respectivamente. Sin embargo, en general es suficiente usar del 0,0001% al 20% en peso, preferentemente del

0,001% al 10% en peso, del principio activo, con respecto al material que ha de protegerse.

Como disolvente y/o diluyente sirve un disolvente o mezcla de disolventes orgánico-químicos y/o un disolvente o mezcla de disolventes orgánico-químicos, aceitosos o de tipo aceitoso poco volátiles y/o un disolvente o mezcla de disolventes orgánico-químicos polares y/o agua y eventualmente un emulsionante y/o agente humectante.

5 Como disolventes orgánico-químicos se usan preferentemente disolventes aceitosos o de tipo aceitoso con un índice de evaporación superior a 35 y un punto de combustión por encima de 30°C, preferentemente por encima de 45°C. Como disolventes poco volátiles, insolubles en agua, aceitosos y de tipo aceitoso de este tipo se usan los correspondientes aceites minerales o sus fracciones de compuestos aromáticos o mezclas de disolventes que contienen aceite mineral, preferentemente gasolina diluyente, nafta mineral y/o alquilbenceno.

10 Resulta ventajoso usar aceites minerales con un intervalo de ebullición de 170°C a 220°C, gasolina diluyente con un intervalo de ebullición de 170°C a 220°C, aceite para husos con un intervalo de ebullición de 250°C a 350°C, nafta mineral o compuestos aromáticos de intervalo de ebullición de 160°C a 280°C, aceite de trementina y similares.

15 En una forma de realización preferente se usan hidrocarburos alifáticos líquidos con un intervalo de ebullición de 180°C a 210°C o mezclas de alto punto de ebullición de hidrocarburos aromáticos y alifáticos con un intervalo de ebullición de 180°C a 220°C y/o aceite para husos y/o monocloronaftaleno, preferentemente α -monocloronaftaleno.

20 Los disolventes orgánicos poco volátiles aceitosos o de tipo aceitoso con un índice de evaporación superior a 35 y un punto de combustión por encima de 30°C, preferentemente por encima de 45°C, pueden sustituirse parcialmente por disolventes orgánico-químicos ligera o medianamente volátiles, con la condición de que la mezcla de disolventes también presente un índice de evaporación superior a 35 y un punto de combustión por encima de 30°C, preferentemente por encima de 45°C y que la mezcla de insecticida-fungicida sea soluble o pueda emulsionarse en esta mezcla de disolventes.

25 Según una forma de realización preferente se sustituye una parte del disolvente o mezcla de disolventes orgánico-químicos o un disolvente o mezcla de disolventes orgánico-químicos alifáticos polares. Preferentemente se emplean disolventes orgánico-químicos alifáticos que contienen grupos hidroxilo y/o éster y/o éter, tales como glicoléter, ésteres o similares.

30 Como aceptores de orgánico-químicos se usan en el contexto de la presente invención las resinas artificiales que pueden emulsionarse o dispersarse o son solubles en los disolventes orgánicos químicos usados y/o que pueden diluirse en agua en sí conocidas y/o aceites secantes de unión, especialmente aceptores de que están compuestos por o que contienen una resina de acrilato, una resina vinílica, por ejemplo poli(acetato de vinilo), resina de poliéster, resina de policondensación o de poliadición, resina de poliuretano, resina alquídica o resina alquídica modificada, resina fenólica, resina de hidrocarburos tal como resina de cumarona-indeno, resina de silicona, aceites secantes y/o vegetales secantes y/o aceptores de físicamente secantes a base de una resina natural o artificial.

35 La resina artificial usada como aglutinante puede usarse en forma de una emulsión, dispersión o disolución. También pueden usarse como aglutinante betún o sustancias bituminosas hasta el 10% en peso. Además pueden usarse colorantes, pigmentos, agentes repelentes al agua, correctores del olor e inhibidores o agentes protectores frente a la corrosión y similares, en sí conocidos.

40 Preferentemente está contenido según la invención como aglutinante orgánico-químico, al menos una resina alquídica o resina alquídica modificada y/o un aceite vegetal secante en el agente o en el concentrado. Preferentemente se usan según la invención resinas alquídicas con un contenido en aceite superior al 45% en peso, preferentemente del 50% al 68% en peso.

El aglutinante mencionado puede sustituirse completa o parcialmente por un (una mezcla de) agentes de fijación o un (una mezcla de) plastificantes. Estas adiciones evitarán una evaporación de los principios activos así como una cristalización o precipitación. Preferentemente sustituyen del 0,01% al 30% del aglutinante (con respecto al 100% del aglutinante usado).

45 Los plastificantes se derivan de las clases químicas de los ésteres de ácido ftálico tales como ftalato de dibutilo, de dioctilo o de bencilbutilo, ésteres del ácido fosfórico tales como fosfato de tributilo, ésteres del ácido adípico tales como adipato de di-(2-etilhexilo), estearatos tales como estearato de butilo o estearato de amilo, oleatos tales como oleato de butilo, ésteres de glicerina o glicoléteres de peso molecular superior, ésteres de glicerina así como ésteres del ácido p-toluensulfónico.

50 Los agentes de fijación se basan químicamente en polivinilalquiléteres tales como por ejemplo polivinilmetil éter o cetonas tales como benzofenona, etilenbenzofenona.

Como disolvente o diluyente se tiene en cuenta particularmente también agua, eventualmente en mezcla con uno o varios de los disolventes o diluyentes orgánico-químicos, emulsionantes y dispersantes anteriormente mencionados.

Un protector de la madera especialmente eficaz se obtiene mediante procedimientos de impregnación a escala industrial, por ejemplo a vacío, a doble vacío o procedimientos con presión.

Los agentes listos para su uso pueden contener eventualmente aún otros insecticidas y eventualmente aún uno o varios fungicidas.

- 5 Como componentes de mezcla adicionales se tienen en cuenta preferentemente los insecticidas y fungicidas mencionados en el documento WO 94/29 268. Los compuestos mencionados en este documento son componentes explícitos de la presente solicitud.

10 Como componentes de mezcla de manera muy especialmente preferentes pueden ser insecticidas, tales como clorpirifos, foxim, silafluofin, alfametrina, ciflutrina, cipermetrina, deltametrina, permetrina, imidacloprid, NI-25, flufenoxurona, hexaflumurona, transflutrina, tiacloprid, metoxifenóxido y triflumurona, así como fungicidas tales como epoxiconazol, hexaconazol, azaconazol, propiconazol, tebuconazol, ciproconazol, metconazol, imazalilo, diclorfluanida, tolilfluanida, carbamato de 3-yodo-2-propinil-butilo, N-octil-isotiazolin-3-ona y 4,5-dicloro-N-octilisotiazolin-3-ona.

15 Al mismo tiempo, los compuestos o las combinaciones de principios activos según la invención pueden usarse para la protección de objetos frente al desarrollo de incrustaciones, particularmente de cascos, zarandas, redes, construcciones, instalaciones de muelles e instalaciones de señales, que entran en contacto con agua de mar o agua salobre.

20 El desarrollo de incrustaciones mediante oligoquetos sésiles, tales como gusanos tubicula serpentino así como mediante moluscos y tipos del grupo Ledamorpha (percebes), tales como distintas especies de Lepas y Scalpellum, o mediante las especies del grupo de Balanomorpha (percebes), tales como especies de Balanus o Pollicipes, aumenta la resistencia de rozamiento de barcos y conduce posteriormente a un aumento claro de los costes de la empresa debido al elevado consumo de energía y además mediante el estacionamiento en dique seco frecuente.

25 Además del desarrollo de incrustaciones por algas, tales como *Ectocarpus sp.* y *Ceramium sp.*, el desarrollo de incrustaciones procede particularmente de grupos de entomostráceos sésiles, los cuales se agrupan bajo el nombre de Cirripedia (cirripedos) son de significado particular.

Se ha encontrado ahora de manera sorprendente, que los compuestos según la invención solos o en combinación con otros principios activos presentan un efecto "antifouling" (antivincrustación) importante.

30 Con el uso de los compuestos según la invención solos o en combinación con otros principios activos puede prescindirse del uso de metales pesados como por ejemplo de 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, sulfuro de molibdeno, óxido de antimonio, polímeros de titanato de butilo, cloruro de fenil-(bispiridina)-bismuto, fluoruro de tri-n-butilestaño, bistiocarbamato de manganeso-etileno, ditiocarbamato de zinc-dimetilo, bistiocarbamato de zinc-etileno, sal de zinc y cobre de 1-óxido de 2-piridintiol, bistiocarbamato de bisdimetilditiocarbamoilo y zinc-etileno, óxido de zinc, bisditiocarbamato de cobre(I)-etileno, tiocianato de cobre, naffenato de cobre y haluros de tributilestaño o puede reducirse de manera decisiva la concentración de estos compuestos.

Los colorantes antiincrustación listos para su uso pueden contener eventualmente aún otros principios activos, preferentemente algicidas, fungicidas, herbicidas, molusquicidas u otros principios activos antiincrustación.

40 Como componente de combinación para los agentes antiincrustación según la invención son adecuados preferentemente:

algicidas tales como
2-terc-butilamino-4-ciclopropilamino-6-metil-1,3,5-triazina, diclorofeno, diuron, endotal, acetato de fentina, isoproturon, metabenzthiazuron, oxifluorfen, quinoclamina y terbutrina;

45 fungicidas tales como
S,S-dióxido de ciclohexilamida del ácido benzo[b]tiofencarboxílico, diclofluanida, fluorfolpet, carbamato de 3-yodo-2-propinil-butilo, tolilfluanida y azoles tales como
azaconazol, ciproconazol, epoxiconazol, hexaconazol, metconazol, propiconazol y tebuconazol;

50 molusquicidas tales como
acetato de fentina, metaldehído, metiocarb, niclosamida, tiodicarb y trimetacarb;
o principios activos antiincrustación convencionales tales como
4,5-dicloro-2-octil-4-isotiazolin-3-ona, diyodometilparatrisulfona, 2-(N,N-dimetiltiocarbamoilo)-5-nitrotiazilo, sales de potasio, cobre, sodio y zinc de 1-óxido de 2-piridintiol, piridin-trifenilborano, tetrabutildiestannoxano, 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)-piridina, 2,4,5,6-tetracloroisofaltonitrilo, disulfuro de tetrametiluram y 2,4,6-triclorofenilmaleinimida.

Los agentes antiincrustación usados contienen el principio activo según la invención de los compuestos según la invención en una concentración del 0,001% al 50% en peso, particularmente del 0,01% al 20% en peso.

5 Los agentes antiincrustación según la invención contienen además los componentes habituales tal como se describen por ejemplo en Ungerer, Chem. Ind. 1985, 37, 730-732 y Williams, Antifouling Marine Coatings, Noyes, Park Ridge, 1973.

Las pinturas antiincrustación contienen además de los principios activos algicidas, fungicidas, molusquicidas e insecticidas según la invención, particularmente aceptores de.

10 Ciertos ejemplos de aceptores de probados son poli(cloruro de vinilo) en un sistema de disolventes, caucho clorado en un sistema de disolventes, resina acrílica en un sistema de disolventes, particularmente en un sistema acuoso, sistemas de copolímero de cloruro de vinilo/acetato de vinilo en forma de dispersiones acuosas o en forma de sistemas de disolventes orgánicos, cauchos de butadieno/estireno/acrilonitrilo, aceites secos, tales como aceite de linaza, ésteres de resina o resinas duras modificadas en combinación con alquitrán o betún, asfalto así como compuestos epoxídicos, cantidades reducidas de caucho clorado, resinas de polipropileno y vinilo cloradas.

15 Eventualmente las pinturas contienen también pigmentos inorgánicos, pigmentos orgánicos o colorantes, los cuales son preferentemente insolubles en agua marina. Además, las pinturas pueden contener materiales tales como colofonio, para posibilitar una liberación de los principios activos controlada. Las pinturas pueden contener además plastificantes, agentes modificadores que influyen en las propiedades reológicas así como otros componentes convencionales. Los compuestos según la invención o las mezclas mencionadas anteriormente también pueden incluirse en sistemas de antiincrustación y autopulido.

20 Los principios activos o las combinaciones de principios activos son adecuados también para combatir plagas animales, especialmente de insectos, arácnidos y ácaros, que se producen en recintos cerrados, tales como por ejemplo viviendas, salas de fabricas, oficinas, cabinas de vehículos entre otros. Pueden usarse para combatir estas plagas solos o en combinación con otros principios activos y coadyuvantes en productos de insecticidas domésticos. Son eficaces frente a las especies sensibles y resistentes así como frente a todas las fases de desarrollo. A estas plagas pertenecen:

Del orden Scorpionidea por ejemplo *Buthus occitanus*.

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

30 Del orden Araneae por ejemplo *Aviculariidae*, *Araneidae*.

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

Del orden Isopoda por ejemplo *Oniscus asellus*, *Porcellio scaber*.

Del orden Diplopoda por ejemplo *Blaniulus guttulatus*, *Polydesmus spp.*

35 Del orden Chilopoda por ejemplo *Geophilus spp.*

Del orden Zygentoma, por ejemplo *Ctenolepisma spp.*, *Lepisma saccharina*, *Lepismodes inquilinus*.

Del orden Blattaria por ejemplo *Blatta orientales*, *Blattella germanica*, *Blattella asahinai*, *Leucophaea maderae*, *Panclora spp.*, *Parcoblatta spp.*, *Periplaneta australasiae*, *Periplaneta americana*, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*, *Supella longipalpa*.

40 Del orden Saltatoria por ejemplo *Acheta domesticus*. Del orden Dermaptera por ejemplo *Forficula auricularia*. Del orden Isoptera por ejemplo *Kaloterms spp.*, *Reticuliterms spp.*

Del orden Psocoptera por ejemplo *Lepinatus spp.*, *Liposcelis spp.*

45 Del orden Coleptera 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 Diptera 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 camaria*, *Simulium spp.*, *Stomoxys calcitrans*, *Tipula paludosa*.

50 Del orden Lepidoptera por ejemplo *Achroia grisella*, *Galleria mellonella*, *Plodia interpunctella*, *Tinea cloacella*,

Tinea pellionella, *Tineola bisselliella*.

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

5 Del orden Hymenoptera por ejemplo *Camponotus herculeanus*, *Lasius fuliginosus*, *Lasius niger*, *Lasius umbratus*, *Monomorium pharaonis*, *Paravespula spp.*, *Tetramorium caespitum*.

Del orden Anoplura por ejemplo *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*, *Phthirus pubis*.

Del orden Heteroptera por ejemplo *Cimex hemipterus*, *Cimex lectularius*, *Rhodinus prolixus*, *Triatoma infestans*.

10 La aplicación en el campo de los insecticidas domésticos se realiza sola o en combinación con otros principios activos adecuados tales como ésteres del ácido fosfórico, carbamatos, piretroides, reguladores del crecimiento o principios activos de otras clases de insecticidas conocidos.

15 La aplicación se realiza en aerosoles, productos pulverizados sin presión, por ejemplo pulverizadores atomizadores y de bombeo, nebulizadores, generadores de niebla, espumas, geles, productos vaporizadores con placas de vaporizador de celulosa o plástico, vaporizadores líquidos, vaporizadores de gel y membrana, vaporizadores de mecanismo a propulsión, sistemas de vaporizadores sin energía o pasivos, papeles para polillas, bolsitas para polillas y geles para polillas, como productos granulados o polvos, en cebos para esparcir o estaciones de cebo.

20 Los principios activos o las combinaciones de principios activos según la invención pueden usarse también como defoliantes, desecantes, herbicidas y particularmente como herbicidas para malas hierbas. Por malas hierbas debe entenderse en el sentido más amplio todas las plantas que crecen en lugares donde no se desean. El hecho de que las sustancias según la invención actúen como herbicidas totales o selectivos, depende esencialmente de la cantidad aplicada.

Los principios activos o las combinaciones de principios activos según la invención pueden usarse por ejemplo en las plantas siguientes:

25 Malas hierbas dicotiledóneas de los géneros: *Abutilon*, *Amaranthus*, *Ambrosia*, *Anoda*, *Anthemis*, *Aphanes*, *Atriplex*, *Bellis*, *Bidens*, *Capsella*, *Carduus*, *Cassia*, *Centaurea*, *Chenopodium*, *Cirsium*, *Convolvulus*, *Datura*, *Desmodium*, *Emex*, *Erysimum*, *Euphorbia*, *Galeopsis*, *Galinsoga*, *Galium*, *Hibiscus*, *Ipomoea*, *Kochia*, *Lamium*, *Lepidium*, *Lindernia*, *Matricaria*, *Mentha*, *Mercurialis*, *Mullugo*, *Myosotis*, *Papaver*, *Pharbitis*, *Plantago*, *Polygonum*, *Portulaca*, *Ranunculus*, *Raphanus*, *Rorippa*, *Rotala*, *Rumex*, *Salsola*, *Senecio*, *Sesbania*, *Sida*, *Sinapis*, *Solanum*, *Sonchus*, *Sphenoclea*, *Stellaria*, *Taraxacum*, *Thlaspi*, *Trifolium*, *Urtica*, *Veronica*, *Viola*, *Xanthium*.

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

35 Malas hierbas monocotiledóneas de los géneros: *Aegilops*, *Agropyron*, *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, *Brachiaria*, *Bromus*, *Cenchrus*, *Commelina*, *Cynodon*, *Cyperus*, *Dactyloctenium*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleocharis*, *Eleusine*, *Eragrostis*, *Eriochloa*, *Festuca*, *Fimbristylis*, *Heteranthera*, *Imperata*, *Ischaemum*, *Leptochloa*, *Lolium*, *Monochoria*, *Panicum*, *Paspalum*, *Phalaris*, *Phleum*, *Poa*, *Rottboellia*, *Sagittaria*, *Scirpus*, *Setaria*, *Sorghum*.

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

40 El uso de los principios activos o las combinaciones de principios activos según la invención no se limita sin embargo de ningún modo a estos géneros, sino que se extrapola de la misma manera a otras plantas.

45 Los principios activos o las combinaciones de principios activos según la invención son adecuados dependiendo de la concentración para combatir de manera total las malas hierbas, por ejemplo en instalaciones industriales y vías férreas y en caminos y lugares con y sin crecimiento de árboles. Igualmente pueden usarse los principios activos según la invención para combatir las malas hierbas en cultivos permanentes, por ejemplo bosques, instalaciones de madera decorativa, frutales, vitícolas, cítricas, de nueces, plataneras, de café, de té, de caucho, de palma de aceite, de cacao, de bayas y de lúpulo, en césped decorativo y deportivo y superficies de pasto y para combatir de manera selectiva las malas hierbas en cultivos anuales.

50 Los compuestos o las combinaciones de principios activos según la invención muestran una fuerte actividad herbicida y un amplio espectro de acción en caso de aplicación en el suelo y en partes de las plantas aéreas. Son adecuados en cierta medida también para combatir de manera selectiva malas hierbas monocotiledóneas y dicotiledóneas en cultivos monocotiledóneos y dicotiledóneos, tanto en el procedimiento de preemergencia como en el de postemergencia.

Los principios activos o las combinaciones de principios activos según la invención pueden usarse en determinadas concentraciones o cantidades de aplicación también para combatir plagas animales y enfermedades de plantas fúngicas o bacterianas. Pueden usarse eventualmente también como productos intermedios o de partida para la síntesis de principios activos adicionales.

5 Los principios activos o las combinaciones de principios activos pueden convertirse en las formulaciones habituales, tales como disoluciones, emulsiones, polvos humectables para aspersión, suspensiones, polvos, productos de espolvoreo, pastas, polvos solubles, productos granulados, concentrados de suspensiones-emulsiones, sustancias naturales y sintéticas impregnadas de principios activos, así como microencapsulaciones en sustancias poliméricas.

10 Estas formulaciones se preparan de manera conocida, por ejemplo mediante mezclado de los principios activos con diluyentes, o sea disolventes líquidos y/o vehículos sólidos, eventualmente con el uso de agentes tensioactivos, o sea emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes espumantes.

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

20 Como vehículos sólidos se tienen en cuenta: por ejemplo sales de amonio y polvos minerales naturales, tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas y polvos minerales sintéticos, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos, como vehículos sólidos para productos granulados se tienen en cuenta: por ejemplo rocas naturales fraccionadas o rotas tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita así como productos granulados sintéticos a partir de polvos inorgánicos y orgánicos así como productos granulados a partir de material orgánico tal como serrín, cáscaras de coco, mazorcas de maíz y tallos de tabaco; como agentes emulsionantes y/o espumantes se tienen en cuenta: por ejemplo emulsionantes aniónicos y no ionógenos, tales como ésteres de ácidos grasos de polioxietileno, éteres de alcoholes grasos de polioxietileno, por ejemplo alquilarilpoliglicoléter, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de arilo así como hidrolizados de proteínas; como dispersantes se tienen en cuenta: por ejemplo lejías ligno sulfíticas residuales y metilcelulosa.

30 Pueden usarse en las formulaciones adhesivos tales como carboximetilcelulosa, polímeros en forma de látex, granos o en polvo sintéticos y naturales, tales como goma arábica, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), así como fosfolípidos naturales, tales como cefalinas y lecitinas y fosfolípidos sintéticos. Otros aditivos adicionales pueden ser aceites minerales y vegetales.

35 Pueden usarse colorantes tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo óxido de hierro, óxido de titanio, azul de Prusia y colorantes orgánicos, tales como colorantes de alizarina, azoicos y de ftalocianina metálica y oligonutrientes tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y cinc.

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

40 Los principios activos según la invención pueden usarse como tales o en sus formulaciones también en mezcla con herbicidas conocidos y/o con sustancias que mejoran la compatibilidad con plantas de cultivo ("sustancias protectoras") para combatir las malas hierbas, siendo posibles formulaciones acabadas o mezclas en tanque. Por tanto también son posibles mezclas con agentes para combatir las malas hierbas que contienen uno o varios herbicidas conocidos y una sustancia protectora.

Para las mezclas se tienen en cuenta herbicidas conocidos, por ejemplo

45 acetoclor, acifluorfenol (-sódico), aclonifenol, alaclor, aloxidim (-sódico), ametrina, amicarbazona, amidoclor, amidosulfurona, anilofos, asulam, atrazina, azafenidina, azimsulfurona, beflubutamida, benazolina (-etilo), benfuresato, bensulfurona (-metilo), bentazona, benzfendazona, benzobiciclona, benzofenap, benzoilprop (-etilo), bialafos, bifenox, bispiribac (-sódico), bromobutida, bromofenoxima, bromoxinilo, butaclor, butafenacilo (-alilo), butroxitidim, butilato, cafenestrol, caloxidim, carbetamida, carfentrazona (-etilo), clometoxifeno, clorambeno, cloridazona, clorimurona (-etilo), clornitrofenol, clorsulfurona, clortoluron, cinidon (-etilo), cinmetilina, cinosulfurona, clefoxidim, cletodim, clodinafop (-propargilo), clomazona, clomeprop, clopiralid, clopirasulfurona (-metilo), cloransulam (-metilo), cumilurona, cianazina, cibustrina, cicloato, ciclosulfamuron, cicloxidim, cihalofop (-butilo), 2,4-D, 2,4-DB, desmedifam, dialato, dicamba, diclorprop (-P), diclofop (-metilo), diclosulam, dietatilo (-etilo), difenzoquat, diflufenican, diflufenzopir, dimefurona, dimepiperato, dimetaclor, dimetametrina, dimetenamida, dimexiflam, 55 dinitramina, difenamida, diquat, ditiopir, diurona, dimrón, epropodan, EPTC, esprocarb, etalfuralina, etametsulfurona (-metilo), etofumesato, etoxifeno, etoxisulfurona, etobenzanida, fenoxaprop (-P-etilo), fentrazamida, flamprop (-isopropilo, -isopropilo-L, -metilo), flazasulfurona, florasulam, fluzifop (-P-butilo), fluazolato, flucarbazona (-sódica), flufenacet, flumetsulam, flumiclorac (-pentilo), flumioxazina, flumipropina, flumetsulam, fluometurona, fluorocloridona,

5 fluoroglicofeno (-etilo), flupoxam, fluproacilo, flurpirsulfurona (-metilo, -sódica), flurenol (-butilo), fluridona, fluroxipir (-butoxipropilo, -meptilo), flurprimidol, flurtamona, flutiacet (-metilo), flutiamida, fomesafeno, foramsulfurona, glufosinato (-amonio), glifosato (-isopropilamonio), halosafeno, haloxifop (-etoxietilo, -P-metilo), hexazinona, imazametabenz (-metilo), imazametapir, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquina, imazetapir, imazosulfurona, yodosulfurona (-metilo, -sódica), ioxinilo, isopropalina, isoproturona, isourona, isoxaben, isoxaclortol, isoxaflutol, isoxapirifop, lactofeno, lenacilo, linurona, MCPA, mecoprop, mefenacet, mesosulfurona, mesotriona, metamitron, metazaclor, metabenztiazorona, metobenzurona, metobromuron, (alfa-) metolaclor, metosulam, metoxurona, metribuzina, metsulfurona (-metilo), molinato, monolinurona, naproanilida, napropamida, neburona, nicosulfurona, norflurazona, orbencarb, orizalina, oxadiargilo, oxadiazona, oxasulfurona, oxaziclomefona, oxifluorfenol, paraquat, ácido pelargónico, pendimetalina, pendralina, pentoxazona, fenmedifam, picolinafeno, pinoxadeno, piperofos, pretilaclor, primisulfurona (-metilo), profluzol, prometrina, propaclor, propanilo, propaquizafop, propisoclor, propoxicarbazona (-sódica), propizamida, prosulfocarb, prosulfurona, piraflofenol (-etilo), pirazogilo, pirazolato, pirazosulfurona (-etilo), pirazoxifeno, piribenzoxima, piributicarb, piridato, piridatol, piriftalida, piriminobac (-metilo), piritiobac (-sódico), quinclorac, quinmerac, quinoclamina, quizalofop (-P-etilo, -P-tefurilo), rimsulfurona, setoxidim, simazina, simetrina, sulcotriona, sulfentrazona, sulfometuron (-metilo), sulfosato, sulfosulfurona, tebutam, tebutiuron, tepraloxidim, terbutilazina, terbutrina, tenilclor, tiafluamida, tiazopir, tidiazimina, tifensulfurona (-metilo), tiobencarb, tiocarbazilo, tralkoxidim, trialato, triasulfurona, tribenurona (-metilo), triclopir, tridifano, trifluralina, trifloxisulfurona, triflusulfurona (-metilo), tritosulfurona.

20 También es posible una mezcla con otros principios activos conocidos, tales como fungicidas, insecticidas, acaricidas, nematocidas, sustancias protectoras frente al daño producido por aves, nutrientes de plantas y mejoradores de la estructura del suelo.

25 Los principios activos o las combinaciones de principios activos pueden aplicarse como tales, en forma de sus formulaciones o las formas de aplicación preparadas a partir de las mismas mediante diluciones adicionales, tales como disoluciones, suspensiones, emulsiones, polvos, pastas y granulados listos para su uso. La aplicación se realiza de manera habitual, por ejemplo mediante rociado, inyección, pulverización, esparcimiento.

Los principios activos o las combinaciones de principios activos según la invención pueden aplicarse tanto antes como después de la emergencia de las plantas. Pueden incorporarse también antes de la semilla en el suelo.

30 La cantidad de principios activos aplicada puede oscilar en un intervalo más grande. Depende esencialmente del tipo de efectos deseados. En general las cantidades de aplicación se encuentran entre 1 g y 10 kg de principio activo por hectárea de superficie de suelo, preferentemente entre 5 g y 5 kg por ha.

35 El efecto ventajoso de la compatibilidad con plantas de cultivo de las combinaciones de principios activos según la invención está fuertemente marcado de manera especial en caso de determinadas proporciones de concentración. Sin embargo, las proporciones en peso de los principios activos en las combinaciones de principios activos pueden variarse en intervalos relativamente grandes. En general a 1 parte en peso de sales de principio activo de fórmula (I) corresponden de 0,001 a 1000 partes en peso, preferentemente de 0,01 a 100 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0,05 a 20 partes en peso de uno de los compuestos mencionados en (b'), que mejoran la compatibilidad con plantas de cultivo (antídotos/sustancias protectoras).

40 Las combinaciones de principios activos según la invención se aplican en general en forma de formulaciones acabadas. Los principios activos contenidos en las combinaciones de principios activos pueden mezclarse sin embargo también en formulaciones individuales en caso de la aplicación, es decir pueden aplicarse en forma de mezclas en tanque.

45 Para determinados fines de aplicación, particularmente en el procedimiento postemergencia, puede ser además ventajoso incluir en las formulaciones como aditivos adicionales aceites minerales o vegetales compatibles con las plantas (por ejemplo el preparado comercial "Rako Binol") o sales de amonio tales como por ejemplo sulfato de amonio o rodanuro de amonio.

Las nuevas combinaciones de principios activos pueden aplicarse como tales, en forma de sus formulaciones o las formas de aplicación preparadas a partir de las mismas mediante diluciones adicionales, tales como disoluciones, suspensiones, emulsiones, polvos, pastas y granulados listos para su uso. La aplicación se realiza de manera habitual, por ejemplo mediante rociado, inyección, pulverización, espolvoreado o esparcimiento.

50 Las cantidades de aplicación de las combinaciones de principios activos según la invención pueden variarse en un cierto intervalo; dependen entre otras cosas del tiempo y de los factores del suelo. En general, las cantidades de aplicación se encuentran entre 0,001 kg y 5 kg por ha, preferentemente entre 0,005 kg y 2 kg por ha, de manera especialmente preferente entre 0,01 kg y 0,5 kg por ha.

55 Las combinaciones de principios activos según la invención pueden aplicarse antes y después de la emergencia de las plantas, o sea en el procedimiento de preemergencia y postemergencia.

Las sustancias protectoras que van a usarse según la invención pueden usarse en cada caso según sus propiedades para el tratamiento previo de las semillas de la planta de cultivo (tratamiento de las semillas) o antes de

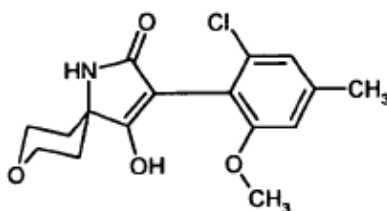
introducir la semilla en los surcos para semillas o pueden aplicarse por separado antes del herbicida o pueden aplicarse junto con el herbicida antes o después de la emergencia de las plantas.

5 Como ejemplos de plantas se mencionan plantas de cultivo importantes, tales como cereales (trigo, arroz), maíz, soja, patata, algodón, colza, nabos, remolacha azucarera así como plantas de fruta (con las frutas manzana, peras, cítricos y uvas), destacándose especialmente maíz, soja, patata, algodón y colza.

La preparación y el uso de los principios activos según la invención se deduce de los siguientes ejemplos.

Ejemplos de preparación

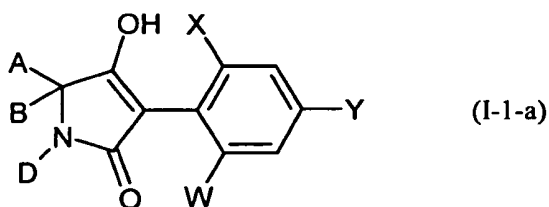
Ejemplo n.º I-1-a-1



10 En un matraz de tres bocas de 100 ml con termómetro y refrigerante de reflujo se disponen bajo argón 2,6 g de terc-butolato de potasio al 95% (21,6 mmol) en 8 ml de dimetilacetamida. A 50-60°C se añaden gota a gota 3,5 g (9,8 mmol) del compuesto según el ejemplo II-1 en 10 ml de dimetilacetamida. Se agita con control mediante cromatografía de capa fina durante 1 h. La mezcla de reacción se introduce agitando en 100 ml de agua helada; se ajusta con HCl concentrado a pH 2 y se separa por filtración con succión el precipitado. Se realiza la purificación mediante cromatografía en columna en gel de sílice, (diclorometano:acetato de etilo = 5:3).

15 Rendimiento: 3,15 g (98% del teórico), P.f.: 193°C


En analogía al ejemplo (I-1-a-1) y según las indicaciones generales para la preparación se obtienen los siguientes ejemplos de fórmula (I-1-a)



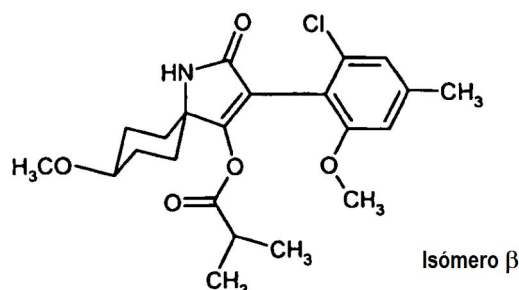
N.º de ejemplo	W	X	Y	D	A	B	P.f.°C	Isómero
I-1-a-2	OCH ₃	Cl	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	191	-
I-1-a-3	OCH ₃	Cl	CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		219	β
I-1-a-4	OC ₃ H ₇	Cl	CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		**	β
I-1-a-5	OC ₂ H ₅	Cl	CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		132	β
I-1-a-6	O- (CH ₂) ₂ OCH ₃	Cl	CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		130	β
I-1-a-7	O-CH ₂	Cl	CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		148	β
I-1-a-8	OCH ₃	Cl	CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	*0,77 (m, 3H, CH ₂ CH ₃) 2,30 (s, 3H, Ar-CH ₃)	
I-1-a-9	OC ₂ H ₅	Cl	CH ₃	H		CH ₃	195	

20

(continuación)

N.º de ejemplo	W	X	Y	D	A	B	P.f.°C	Isómero
I-1-a-10	OC ₂ H ₅	Cl	CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	*0,78 (dt, 3H, CH ₂ -CH ₃) 2,29 (s, 3H, Ar-CH ₃)	
I-1-a-11	OC ₂ H ₅	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	107	
I-1-a-12	OCH ₃	Cl	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	CH ₃	N- $\overset{ }{\text{C}}-\text{CH}_3$)* 1,30 (s, 3H, 1,85-1,95 (m, 1H, -CH-(CH ₃) ₂)	
I-1-a-13	OCH ₃	Cl	CH ₃	H	i-C ₄ H ₉	CH ₃	*0,85-0,95 (m, 6H, CH ₂ - (CH ₃) ₂) 1,60-1,70 (m, 2H, CH ₂ -(CH ₃) ₂)	
I-1-a-14	OCH ₃	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	*1,30 (d, 3H, CH ₂ CH ₃) 2,30 (s, 3H, Ar-CH ₃)	
I-1-a-15	OCH ₃	Cl	CH ₃	H		CH ₃	*1,11 (m, 1H, ciclopropil- CH) 2,30 (s, 3H, Ar-CH ₃)	
** RMN- ¹ H (400 MHz, d ₆ -DMSO): δ = 2,29 (s, 3H, ArCH ₃), 3,83 (m, 2H, O-CH ₂) ppm								
* RMN- ¹ H (400 MHz, d ₆ -DMSO): desplazamientos δ en ppm								

Ejemplo n.º I-1-b-1



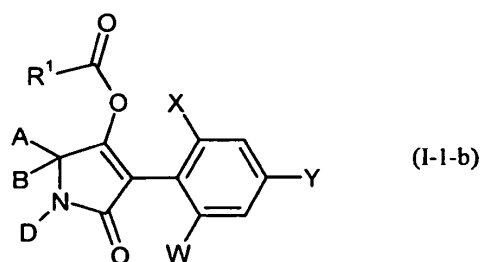
5

En un matraz de tres bocas de 100 ml con termómetro y refrigerante de reflujo se disponen bajo argón 0,7 g del compuesto según el ejemplo I-1-a-3 en 30 ml de acetato de etilo anhidro y 0,2 g de trietilamina (2 mmol) = 0,28 ml, se catalizan con 10 mg de 4-N,N-dimetilamino-piridina y se mezclan a reflujo con 0,22 g (0,002 mol) de cloruro de ácido isobutírico en 2 ml de acetato de etilo anhidro. Se agita durante 1 hora; seguimiento de la reacción mediante cromatografía de capa fina. Se realiza la purificación mediante cromatografía en columna en gel de sílice, (hexano:acetato de etilo = 8:2)

Rendimiento: 0,8 g (81% del teórico), P.f.: 180°C

En analogía al ejemplo (I-1-b-1) y según las indicaciones generales para la preparación se obtienen los siguientes ejemplos de fórmula (I-1-b)

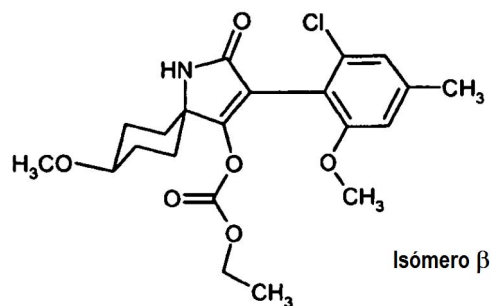
15



N.º de ejemplo	W	X	Y	D	A	B	R ¹	P.f.°C	Isómero
I-1-b-2	OCH ₃	Cl	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H ₃ CO-CH ₂ -	191	-
I-1-b-3	OCH ₃	Cl	CH ₃	H	i-C ₄ H ₉	CH ₃	t-C ₄ H ₉	154	-
I-1-b-4	OCH ₃	Cl	CH ₃	H	i-C ₄ H ₉	CH ₃	H ₃ CO-CH ₂ -	**	-
I-1-b-5	OCH ₃	Cl	CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -			216-218	-
I-1-b-6	OCH ₃	Cl	CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		H ₃ CO-CH ₂ -	*2,30 (3H, s, Ar-CH ₃) 4,11 (s, 2H, CH ₂ -OCH ₃)	-
I-1-b-7	OCH ₃	Cl	CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -			156-159	β
I-1-b-8	OCH ₃	Cl	CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		ClCH ₂ -	188-207	-
I-1-b-9	OCH ₃	Cl	CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		H ₃ CO-CH ₂ -	193-195	-
I-1-b-10	OCH ₃	Cl	CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -			245-247	-

* RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃): desplazamientos δ en ppm
 ** 3,30 (s, 3H, CH₂-O-CH₃)
 4,10 (s, 2H, CH₂-O-CH₃)

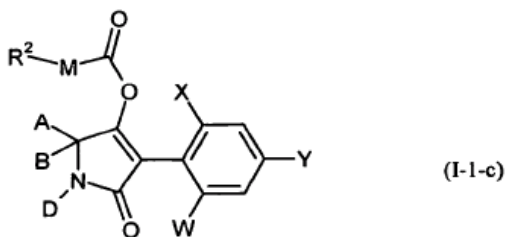
Ejemplo n.º I-1-c-1



5 En un matraz de tres bocas de 100 ml con termómetro y refrigerante de reflujo se disponen bajo argón 0,7 g del compuesto según el ejemplo I-1-a-3 in 30 ml de diclorometano anhidro y 0,2 g de trietilamina (2 mmol) = 0,28 ml y se mezclaron a 20°C con 0,22 g (0,002 mol) de cloroformiato de etilo en 2 ml de diclorometano anhidro. Se agita durante 1 hora; seguimiento de la reacción mediante cromatografía de capa fina. Se realiza la purificación mediante cromatografía en columna en gel de sílice, (hexano:acetato de etilo = 8:2).

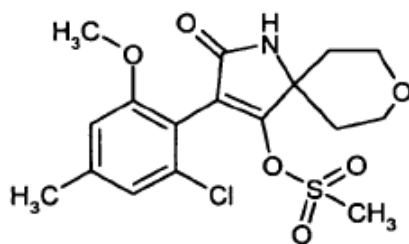
Rendimiento: 0,8 g (94% del teórico), P.f.: 201°C

En analogía al ejemplo (I-1-c-1) y según las indicaciones generales para la preparación se obtienen los siguientes ejemplos de fórmula (I-1-c)

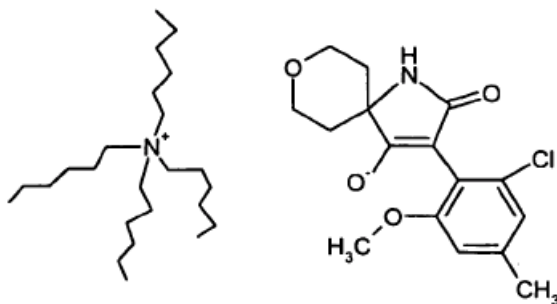


N.º de ejemplo	W	X	Y	D	A	B	M	R ^z	P.f.ºC	Isómero
I-1-c-2	OCH ₃	Cl	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	O	C ₂ H ₅	*	-
I-1-c-3	OCH ₃	Cl	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	CH ₃	O	C ₂ H ₅	+ ¹	-
I-1-c-4	OCH ₃	Cl	CH ₃	H	i-C ₄ H ₉	CH ₃	O	C ₂ H ₅	+ ²	-
I-1-c-5	OC ₃ H ₇	Cl	CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		O	C ₂ H ₅	195	β
I-1-c-6	OCH ₃	Cl	CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		O	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	178	β
I-1-c-7	OCH ₃	Cl	CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		O	CH ₂ =CH-CH ₂ -	213	-
I-1-c-8	OCH ₃	Cl	CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		O	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	188-190	-
I-1-c-9	OCH ₃	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	O	C ₂ H ₅	+ ³	-
I-1-c-10	OCH ₃	Cl	CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	O	C ₂ H ₅	+ ⁴	-

*RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ = 2,31 (s, 3H, aril-CH₃), 4,05 (c, 2H, CH₂O) en ppm
**RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃): desplazamientos δ en ppm
+^{1*} 1,15 (tr, 3H, O-CH₂-CH₃) +^{3**} 4,21 (ddc, 2H, CH₂-O)
4,05 (m, 2H, O-CH₂-CH₃) 2,29 (s, 3H, Ar-CH₃)
+^{2**} 0,90 (d, 6H, CH(CH₃)₂) +^{4**} 2,31 (s, 3H, Ar-CH₃)
3,75 (s, 3H, Ar-O-CH₃) 4,05 (dc, 2H, CH₂-O)

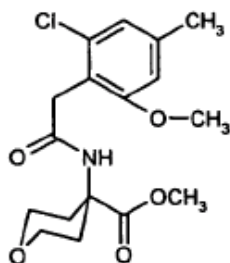
Ejemplo n.º I-1-d-1

5 Se suspenden 0,194 g (0,6 mmol) del compuesto según el ejemplo I-1-a-1 en 10 ml de diclorometano y se mezclan con 0,1 ml trietilamina. Tras 5 min. se añaden 0,05 ml de cloruro del ácido metansulfónico y se agitan durante 24 horas a temperatura ambiente. Se mezcla con disolución de hidrogenocarbonato de sodio al 5% y se agita durante 30 min. posteriormente. Las fase orgánica se separa y se seca con sulfato de sodio. Tras concentrar hasta sequedad se suspende el residuo en 2 ml de acetato de etilo y se separa por filtración con succión. Se lava aún dos veces con 0,5 ml en cada caso de acetato de etilo, para obtener el producto deseado. Rendimiento: 0,105 g (44% del teórico), P.f. 221-224°C

10 Ejemplo n.º I-1-f-1

15 Se suspenden 0,162 g (0,5 mmol) del compuesto según el ejemplo (I-1-a-1) en 8 ml de metanol y a esta disolución se añaden a temperatura ambiente 0,48 ml de hidróxido de tetrahexilamonio. Se agita durante 4 horas a temperatura ambiente y se concentra posteriormente. El residuo vítrio obtenido se purga aún cuatro veces con metanol, a continuación se suspende con diclorometano y se seca con sulfato de sodio. Tras eliminar el diclorometano a vacío se obtiene el producto deseado como sustancia vidriosa. Rendimiento: 0,31 g (91% del teórico)

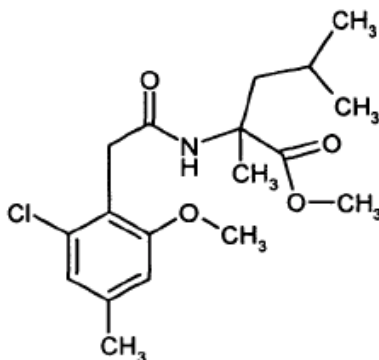
RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃): δ = 3,01 (t ancho, 8H, N-CH₂), 3,72 (s, 3H, OCH₃)

Ejemplo n.º II-1

20 En un matraz de tres bocas de 100 ml con termómetro y refrigerante de reflujo se disponen bajo argón 3,24 g (16,5 mmol) de clorhidrato de éster metílico del ácido 4-aminotetrahidropiran-4-carboxílico en 40 ml de tetrahidrofurano anhidro y 4,7 ml (33 mmol) de trietilamina. Se agita durante 5 min., se añaden 3,2 g de ácido 2-cloro-6-metoxi-4-metil-fenilacético (15 mmol) y se agita durante otros 15 min. Entonces se añaden 3,3 ml de trietilamina y se añaden
25 gota a gota inmediatamente 0,9 ml de oxocloruro de fósforo, de modo que la disolución burbujea moderadamente. Se agita durante 30 min. a reflujo. El disolvente se elimina por destilación y se realiza la purificación mediante cromatografía en columna en gel de sílice, (diclorometano / acetato de etilo = 3 : 1).

Rendimiento: 3,6 g (59% del teórico), P.f.: 160°C

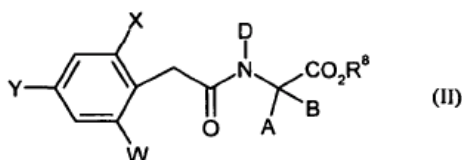
Ejemplo II-8



5 A 4,6 ml de ácido sulfúrico concentrado se añaden gota a gota a 30-40°C 4,8 g del compuesto según el ejemplo XXIX-1 y se agitan durante 2 horas posteriormente. Tras gotear 10,84 ml de metanol se agita durante 5 horas a 40 - 70°C de temperatura exterior posteriormente y se deja reposar durante la noche. Se añade la disolución de reacción a hielo/H₂O, se extrae con diclorometano, se lava con disolución de hidrogenocarbonato de sodio saturado, se seca y se evapora por rotavapor.
Rendimiento: 3,93 g (67% del teórico)



10 RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ = 0,68, 0,80 (2d, 6H, CH₂CH₃)₂, 1,60 (dd, 2H, CH₂-(CH₃)₂), 3,70 (s, 2H, CH₂-CO), 3,85 (s, 3H, CO₂CH₃) ppm.

En analogía al ejemplo (II-1) y según las indicaciones generales para la preparación se obtienen los siguientes compuestos de fórmula (II)



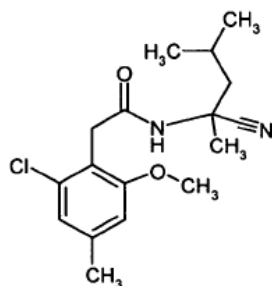
N.º de ejemplo	W	X	Y	D	A	B	R ⁸	P.f.°C	Isómero
11-2	OCH ₃	Cl	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	126	-
II-3	OCH ₃	Cl	CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ - (CH ₂) ₂ -		CH ₃	149	β
II-4	OC ₃ H ₇	Cl	CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ - (CH ₂) ₂ -		CH ₃	128	β
II-5	OC ₂ H ₅	Cl	CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ - (CH ₂) ₂ -		CH ₃	113	β
II-6		Cl	CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ - (CH ₂) ₂ -		CH ₃	147	β
II-7	O-(CH ₂) ₂ - OCH ₃	Cl	CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ - (CH ₂) ₂ -		CH ₃	112	β
II-8	OCH ₃	Cl	CH ₃	H	-CH ₂ -i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	Aceite	-
II-9	OCH ₃	Cl	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	*0,78, 0,85 (2d, 6H, CH(CH ₃) ₂), 3,85 (s, 3H, CO ₂ CH ₃)	

(continuación)

N.º de ejemplo	W	X	Y	D	A	B	R8	P.f.°C	Isómero
II-10	OCH ₃	Cl	CH ₃	H		CH ₃	CH ₃	95	-
II-11	OCH ₃	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	C ₂ H ₅	*2,29, (s, 3H, Ar-CH ₃), 4,11 (c, 2H, O-CH ₂)	
II-12	OCH ₃	Cl	CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	106-108 -	
II-13	OC ₂ H ₅	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	C ₂ H ₅	*1,46, (d, 3H, CHCH ₃), 2,29 (s, 3H, Ar-CH ₃)	
II-14	OC ₂ H ₅	Cl	CH ₃	H		CH ₃	CH ₃	123-125	-
II-15	OC ₂ H ₅	Cl	CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	85-87	-

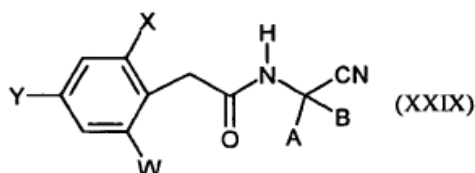
*RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃): desplazamientos δ en ppm



Ejemplo n.º XXIX-1



- 5 Se calientan 3,2 g del compuesto según el ejemplo XXVII-1 y 5,44 ml de cloruro de tionilo hasta 80°C y se agita hasta que finaliza el compuesto de gases. La mezcla de reacción se somete a rotavapor con tolueno para eliminar el cloruro de tionilo en exceso, otra vez se evapora en rotavapor con tetrahidrofurano y se disuelve el residuo en 10 ml de tetrahidrofurano = disolución 1. A 1,88 g de nitrilo del ácido 1-amino-1,4-dimetilpentanocarboxílico en 20 ml de tetrahidrofurano y 2,48 ml de trietilamina se añade gota a gota la disolución 1 a 0 - 10°C, se agita posteriormente a
- 10 temperatura ambiente durante ~ 3 horas, se somete a rotavapor la disolución de reacción, se disuelve el residuo en diclorometano, se lava con HCl 0,5 M, se seca y se somete a rotavapor. Rendimiento: 4,86 g (96% del teórico), P.f. 131°C.

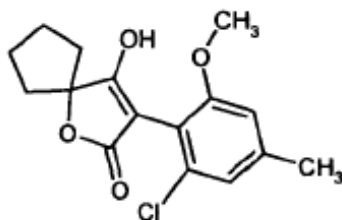
En analogía al ejemplo (XXIX-1) y según las indicaciones generales para la preparación se obtienen los siguientes ejemplos de fórmula (XXIX)



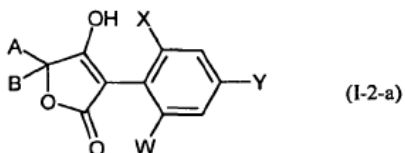
N.º de ejemplo	W	X	Y	A	B	P.f.°C
XXIX-2	OCH ₃	Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇	CH ₃	* 0,93, 0,98 (2d, 6H, CH(CH ₃) ₂) 3,85 (s, 3H, Ar-OCH ₃)
XXIX-3	OCH ₃	Cl	CH ₃		CH ₃	132
XXIX-4	OCH ₃	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	134-136
XXIX-5	OC ₂ H ₅	Cl	CH ₃		CH ₃	* 1,61, (s, 3H, CH ₃) 2,33 (s, 3H, Ar-CH ₃)
XXIX-6	OC ₂ H ₅	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	* 1,73, (s, 3H, CH ₃) 2,32 (s, 3H, Ar-CH ₃)

* RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃): desplazamientos δ en ppm

Ejemplo n.º I-2-a-1

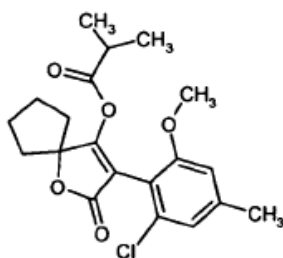


- 5 A 1,85 g (16 mmol) de terc-butilato de potasio en 10 ml de dimetilformamida se añaden gota a gota a 0-10°C 3,9 g (11 mmol) del compuesto según el ejemplo III-1 disueltos en 10 ml de dimetilformamida. Se agita durante 15 horas a temperatura ambiente. El disolvente se elimina por destilación, el residuo se mezcla agitando en agua y se acidifica con disolución de HCl, el precipitado se separa por filtración con succión y se seca. Rendimiento: 2,9 g (77% del teórico), P.f.: 198°C
- 10 En analogía al ejemplo (I-2-a-1) y según las indicaciones generales para la preparación se obtienen los siguientes ejemplos de fórmula (I-2-a)



N.º de ejemplo	W	X	Y	A	B	P.f.°C
I-2-a-2	OCH ₃	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		173-175
I-2-a-3	OCH ₃	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		216

Ejemplo n.º I-2-b-1

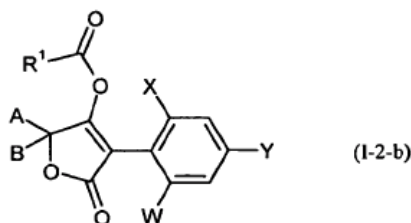


5 A 0,61 g (2 mmol) del compuesto según el ejemplo I-2-a-1 en 10 ml de diclorometano y 0,31 ml de trietilamina se añaden con enfriamiento con hielo 0,23 g (2,2 mmol) de cloruro del ácido isobutírico y se agitan durante la noche. La disolución se lava ácido cítrico al 10% y NaOH al 10%, se separa, se seca y se concentra.

Rendimiento: 0,85 g (aceite)

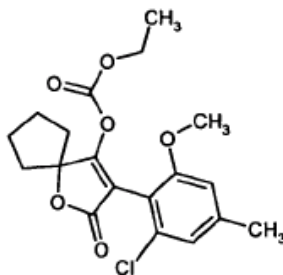
RMN-¹H (400 MHz, CD₃CN): δ = 2,35 (s, 3H, Ar-CH₃), 2,70 (m, 1H, CH-(CH₃)₂), 3,75 (s, 3H, OCH₃) ppm.

10 En analogía al ejemplo (I-2-b-1) y según las indicaciones generales para la preparación se obtienen los siguientes ejemplos de fórmula (I-2-b)



N.º de ejemplo	W	X	Y	A	B	R ¹	P.f.°C
I-2-b-2	OCH ₃	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		i-C ₃ H ₇	*3,30, 3,34 (2s, 3H, CH-OCH ₃) 3,74, 3,75 (2s, 3H, Ar-OCH ₃)
I-2-b-3	OCH ₃	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		i-C ₃ H ₇	*1,07-1,19 (8s, 6H, CH-(CH ₃) ₂) 3,74, 3,76 (2s, 3H, Ar-OCH ₃)
* RMN- ¹ H (400 MHz, CD ₃ CN): datos δ en ppm.							

Ejemplo n.º I-2-c-1

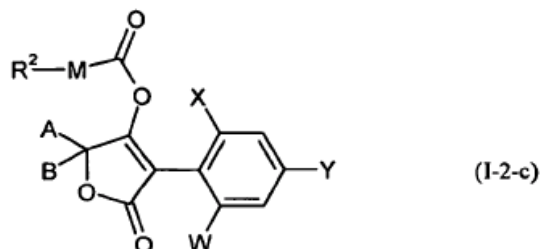


15 A 0,6 g (2 mmol) del compuesto según el ejemplo I-2-a-1 en 10 ml de diclorometano y 0,31 ml de trietilamina se añaden con enfriamiento con hielo 0,24 g (2,2 mmol) de cloroformiato de etilo y se agitan a temperatura ambiente durante 8 h. La disolución se lava con ácido cítrico al 10% y NaOH al 10%, se separa, se seca y se concentra.

Rendimiento: 0,7 g (85% del teórico)

RMN-¹H (400 MHz, CD₃CN): δ = 1,13 (t, 3H, -O-CH₂CH₃), 4,05 (c, 2H, -O-CH₂CH₃) ppm.

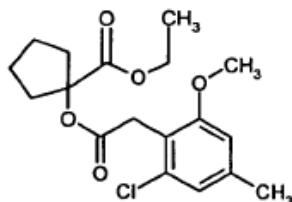
En analogía al ejemplo (I-2-c-1) y según las indicaciones generales para la preparación se obtienen los siguientes ejemplos de fórmula (I-2-c)



N.º de ejemplo	W	X	Y	A	M	R ²	P.f.°C
I-2-c-2	OCH ₃	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	O	C ₂ H ₅	1,10-1,15 (6s, 3H, -OCH ₂ CH ₃) 3,31, 3,32 (2s, 3H, CHOCH ₃)
I-2-c-3	OCH ₃	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	O	C ₂ H ₅	3,91-3,96 (m, 2H, -O-CH ₂ -CH ₂) 4,05-4,07 (m, 2H, -O-CH ₂ CH ₃)
* RMN- ¹ H (400 MHz, CD ₃ CN): datos δ en ppm.							

5

Ejemplo n.º III-1

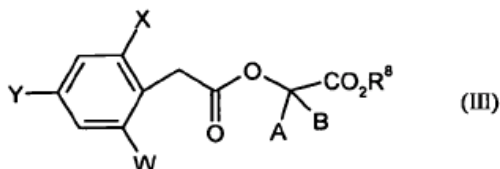


10

Se calientan 1,7 g (11 mol) de éster etílico del ácido 1-hidroxi-ciclopentancarboxílico y 2,6 g (11 mmol) de cloruro del ácido 2-cloro-4-metil-6-metoxi-fenilacético hasta 120-140°C hasta que se finaliza el desarrollo de gases y entonces se desgasifica en la bomba de aceite.

El producto se usa sin purificación posterior para preparar el ejemplo I-2-a-1.
Rendimiento: 3,9 g (87% del teórico)

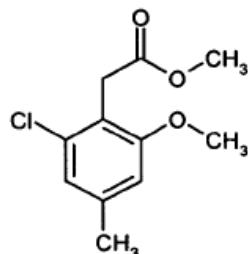
En analogía al ejemplo (III-I) y según las indicaciones generales para la preparación se obtienen los siguientes ejemplos de fórmula (III)



15

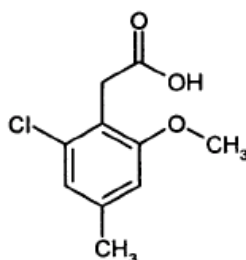
N.º de ejemplo	W	X	Y	A	B	R ⁸
III-2	OCH ₃	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		C ₂ H ₅
III-3	OCH ₃	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		C ₂ H ₅

Los compuestos de fórmula (III) se usaron sin purificación posterior para preparar los ejemplos (I-2-a).

Procedimiento R**Ejemplo (XXXI-1):** éster metílico del ácido 2-cloro-4-metil-6-metoxifenilacético

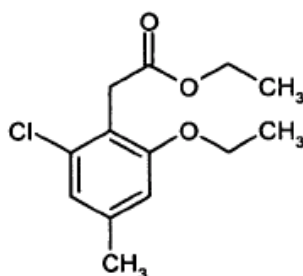
5 Se disponen 100 g (360 mmol) de éster metílico del ácido 2-bromo-6-cloro-4-metilacético conocido por el documento WO 96/35664, 10,3 g (72 mmol) de bromuro de cobre (I) y 105 ml (1,08 mol) de éster metílico del ácido acético bajo atmósfera de argón en 345 ml (1,80 mol) de una disolución al 30% de metilato de sodio y se someten a reflujo durante 12 h. Tras enfriar la mezcla de reacción se elimina el disolvente a vacío, se suspende el residuo en 200 ml de agua y se mezclan 200 ml de diclorometano. Las fases se separan y la fase orgánica se lava posteriormente aún dos veces con agua y una vez con disolución saturada de ácido clorhídrico. Los extractos orgánicos combinados se secan sobre sulfato de sodio, a continuación se elimina el disolvente a vacío y se purifica el residuo mediante cromatografía.

10 Rendimiento: 75 g (91%)
 RMN-¹H {400 MHz, DMSO-d₆): 2,30 (s, 3H, CH₃); 3,60 (s, 3H OCH₃); 3,70 (s, 2H, CH₂); 3,77 (s, 3H, OCH₃); 6,84 (s 1H, Ph-H); 6,89 (s, 1H, Ph-H).
 15 EM/CI: 229 (M+1).

Ejemplo (XXVII-1): ácido 2-cloro-4-metil-6-metoxifenilacético

20 Se disuelven 75 g (328 mmol) de éster metílico del ácido 2-cloro-4-metil-6-metoxifenilacético según el ejemplo XXXI-1 en 750 ml de metanol y a continuación se calientan con 55,20 g (984 mmol) de hidróxido de potasio en 250 ml de agua durante 12 h hasta 80°C. Se extrae el metanol en el rotavapor, se ajusta el residuo a pH 3 y se separa por filtración el producto precipitado y se seca.

Rendimiento: 63,2 g (90%)
 RMN-¹H {400 MHz, DMSO-d₆): 2,30 (s, 3H, CH₃); 3,61 (s, 2H CH₂); 3,77 (s, 3H, OCH₃); 6,80 (s, 1H, Ph-H); 6,88 (s, 1H, Ph-H); 12,2 (s, 1H, CO₂H).
 25 EM/CI: 215 (M+1).

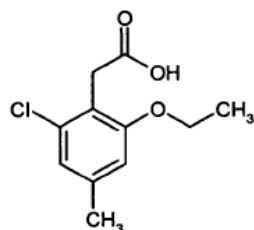
Ejemplo (XXXI-2): éster etílico del ácido 2-cloro-4-metil-6-etoxifenilacético

RMN-¹H {400 MHz, DMSO-d₆): 1.18 (t, ³J_{HH} = 7 Hz, 3H, CH₃); 1,26 (t, ³J_{HH} = 7 Hz, 3H, CH₃); 2,28 (s, 3H, Ph-CH₃);

3,67 (s, 2H, CH₂); 4,02 (d, ³J_{HH} = 7 Hz, 2H, OCH₂); 4,07 (d, ³J_{HH} = 7 Hz, 2H, OCH₂), 6,81 (s, 1H Ph-H); 6,87 (s, 1H, Ph-H).

EM/Cl: 257 (M+1).

Ejemplo (XXVII-2): ácido 2-cloro-4-metil-6-etoxifenilacético

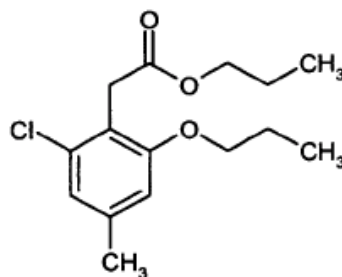


5

RMN-¹H {400 MHz, DMSO-d₆): 1,27 (t, ³J_{HH} = 7 Hz, 3H, CH₃); 2,27 (s, 3H, Ph-CH₃); 3,10 (s, 2H, CH₂); 4,02 (d, ³J_{HH} = 7 Hz, 2H, OCH₂); 6,76 (s, 1H, Ph-H), 6,83 (s, 1H Ph-H); 12,3 (s, 1H, CO₂H).

EM/Cl: 229 (M+1).

Ejemplo (XXXI-3): éster propílico del ácido 2-cloro-4-metil-6-propoxifenilacético

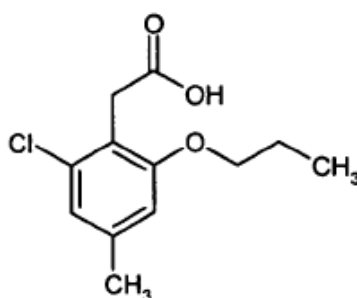


10

RMN-¹H {400 MHz, DMSO-d₆): 0,88 (t, ³J_{HH} = 7 Hz, 3H, CH₃); 0,95 (t, ³J_{HH} = 7 Hz, 3H, CH₃); 1,54 (sext, ³J_{HH} = 7 Hz, 2H, CH₂); 1,68 (sext, ³J_{HH} = 7 Hz, 2H, CH₂); 2,28 (s, 3H, Ph-CH₃); 3,69 (s, 2H, CH₂); 3,92 (t, ³J_{HH} = 7 Hz, 2H, OCH₂), 3,97 (t, ³J_{HH} = 7 Hz, 2H, OCH₂); 6,80 (s, 1H, Ph-H); 6,86 (s, 1H, Ph-H).

EM/Cl: 285 (M+1).

15 **Ejemplo (XXVII-3): ácido 2-cloro-4-metil-6-propoxifenilacético**

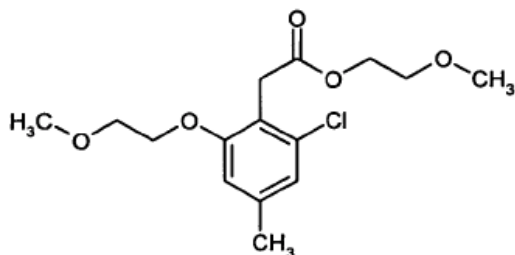


RMN-¹H {400 MHz, DMSO-d₆): 0,95 (t, ³J_{HH} = 7 Hz, 3H, CH₃); 1,71 (sext, ³J_{HH} = 7 Hz, 2H, CH₂); 2,23 (s, 3H, Ph-CH₃); 3,61 (s, 2H, CH₂); 3,92 (t, ³J_{HH} = 7 Hz, 2H, OCH₂), 6,79 (s, 1H, Ph-H); 6,85 (s, 1H, Ph-H); 12,2 (s, 1H, CO₂H).

EM/Cl: 243 (M+1), P.f.: 116°C

20

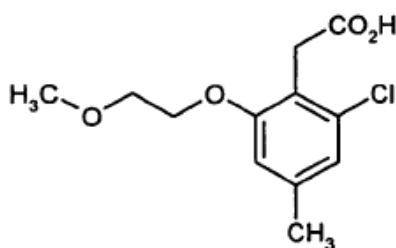
Ejemplo (XXXI-4): éster metoxietílico del ácido 2-cloro-4-metil-6-metoxietoxi-fenilacético



CL-EM: (ESI pos) M = 317 (100)

5 RMN-¹H {400 MHz, DMSO-d₆} : 6,89 (s, 1H); 6,84 (s, 1H); 4,14 (m, 2H); 4,09 (m, 2H); 3,71 (s, 2H); 3,62 (m, 2H); 3,51 (m, 2H); 3,30 (s, 3H); 3,25 (s, 3H); 2,28 (s, 3H)

Ejemplo (XXVII-4): ácido 2-cloro-4-metil-6-metoxietoxi-fenilacético

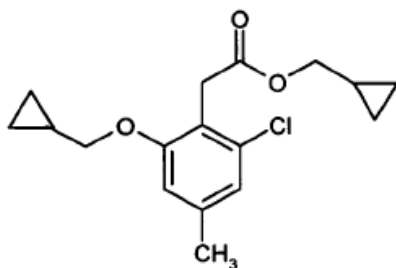


CL-EM: (ESI pos) M = 258 (100)

10 RMN-¹H {400 MHz, DMSO-d₆}: 12,16 (s, 1H); 6,87 (s, 1H); 6,83 (s, 1H); 4,10 (m, 2H); 3,63 (m, 3H); 3,62 (s, 2H); 3,31 (s, 3H); 2,28 (s, 3H).

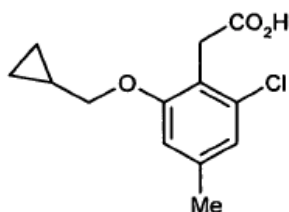
Ejemplo (XXXI-5):

Éster ciclopropilmetílico del ácido 2-cloro-4-metil-6-ciclopropilmetoxi-fenilacético



CL-EM: (ESI pos) M = 309 (100)

15 **Ejemplo (XXVII-5): ácido 2-cloro-4-metil-6-ciclopropilmetoxi-fenilacético**



CL-EM: (ESI pos) M = 255 (100)

RMN-¹H {400 MHz, DMSO-d₆}: 12,2 (s, 1H); 6,85 (s, 1H); 6,78 (s, 1H); 3,85 (d, J = 6,7 Hz, 2H); 3,63 (s, 2H); 2,27 (s, 3H); 1,19 (m, 1H); 0,53 (m, 2H); 0,31 (m, 2H).

Ejemplo A**Prueba de *Aphis gossypii***

Disolvente: 7 partes en peso de dimetilformamida
Emulsionante: 2 partes en peso de alquilarilpoliglicol éter

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

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

- 10 Tras el tiempo deseado se determina la mortandad en %. A este respecto el 100% significa que se murieron todos los pulgones; el 0% significa que no se murió ningún pulgón.

Los principios activos de ejemplo I-2-a-1, ejemplo I-2-c-3 y ejemplo I-2-b-3 muestran con concentraciones de principio activo de 100 ppm una acción de mortandad frente a *Aphis gossypii* de $\geq 80\%$ tras 6 d.

Ejemplo B

- 15 **Prueba de *Meloidogyne***

Disolvente: 80 partes en peso de acetona

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

- 20 Se rellenan macetas con arena, disolución de principio activo, suspensión de larvas de huevo de *Meloidogyne incognita* y semillas de lechuga. Las semillas de lechuga germinan y las plantas se desarrollan. En las raíces se desarrollan las agallas.

- 25 Tras el tiempo deseado se determina la acción nematocida por medio de la formación de agallas en %. A este respecto significa el 100% que no se encontró ninguna agalla; el 0% significa que el número de agallas en las plantas tratadas corresponde al del control no tratado.

Los principios activos de ejemplo I-1-a-3 y ejemplo I-1-a-1 muestran con concentraciones de principio activo de 20 ppm una acción de mortandad frente a *Meloidogyne* del 100% tras 14 d.

Ejemplo C**Prueba de *Myzus* (tratamiento de pulverización)**

- 30 Disolvente: 78 partes en peso de acetona
1,5 partes en peso de dimetilformamida
Emulsionante: 2 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

- 35 Para preparar una preparación de principio activo conveniente se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua que contiene emulsionante hasta la concentración deseada.

Se tratan hojas de col (*Brassica oleracea*) que están infestadas fuertemente por el pulgón verde del melocotonero (*Myzus persicae*) mediante inmersión en la preparación de principios activos de la concentración deseada.

Tras el tiempo deseado se determina la mortandad en %. A este respecto el 100% significa que se murieron todos los pulgones; el 0% significa que no se murió ningún pulgón.

- 40 Los principios activos de ejemplo I-2-a-1, ejemplo I-2-a-2, ejemplo I-2-c-1, ejemplo I-2-b-1, ejemplo I-2-c-2, ejemplo I-2-c-3, ejemplo I-2-b-3 y ejemplo I-1-a-3 muestran con concentraciones de principio activo de 500 g/ha una acción de mortandad frente a *Myzus persicae* del 100% tras 5 d.

Ejemplo D**Prueba de *Phaedon* (tratamiento de pulverización)**

- 45 Disolvente: 78 partes en peso de acetona
1,5 partes en peso de dimetilformamida
Emulsionante: 0,5 partes en peso de alquilarilpoliglicol éter

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

5 Se pulverizan hojas de col china (*Brassica pekinensis*) con una preparación de principio activo de la concentración deseada y tras el secado se ocupan con larvas del escarabajo de la mostaza (*Phaedon cochleariae*).

Tras el tiempo deseado se determina la acción en %. A este respecto el 100% significa que se murieron todas las larvas de escarabajo; el 0% significa que no se murió ninguna larva de escarabajo.

10 Los principios activos de ejemplo I-2-c-2, ejemplo I-2-b-2, ejemplo I-1-a-3 y ejemplo I-1-a-1 muestran con concentraciones de principios activos de 500 g/ha una acción de mortandad frente a *Phaedon cochleariae* de $\geq 80\%$ tras 7 d.

Ejemplo E

Prueba de *Tetranychus* (tratamiento de pulverización/resistente a OP)

15	Disolvente:	78 partes en peso de acetona 1,5 partes en peso de dimetilformamida
	Emulsionante:	0,5 partes en peso de alquilarilpoliglicol éter

Para preparar una preparación de principios activos conveniente se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua que contiene emulsionante hasta la concentración deseada.

20 Se pulverizan las hojas de judías (*Phaseolus vulgaris*), que están infestadas por todos los estadios de la araña roja común (*Tetranychus urticae*), con una preparación de principio activo de la concentración deseada.

Tras el tiempo deseado se determina la acción en %. A este respecto el 100% significa que se murieron todas las arañas rojas; el 0% significa que no se murió ninguna araña roja.

25 Los principios activos de ejemplo I-2-a-2, ejemplo I-2-b-1, ejemplo I-2-c-2, ejemplo I-2-b-2, ejemplo I-2-c-3, ejemplo I-1-a-2 y ejemplo I-1-a-3 muestran con concentraciones de principio activo de 100 g/ha una acción de mortandad frente a *Tetranychus urticae* de $\geq 80\%$ tras 5 d.

Ejemplo F

1. Acción herbicida en la preemergencia

30 Se colocan semillas de plantas de cultivo o malas hierbas monocotiledóneas o dicotiledóneas en macetas de fibra de madera en tierra arcillosa arenosa y se cubre con tierra. Los compuestos de prueba formulados en forma de polvos humectables (PH) se aplican entonces como suspensión acuosa con una cantidad de aplicación de agua de 600 l/ha calculados con la adición del 0,2% de agente humectante en distintas dosificaciones sobre la superficie de la tierra cubierta.

35 Tras el tratamiento se colocan las macetas en el invernadero y se mantienen en buenas condiciones de crecimiento para las plantas de prueba. La estimación visual del daño en las plantas de ensayo se realiza tras un tiempo de ensayo de 3 semanas en comparación con los controles no tratados (acción herbicida en porcentaje (%): 100% de acción = las plantas están muertas, el 0% de acción = como las plantas control).

2. Acción herbicida en la postemergencia

40 Se colocan semillas de plantas de cultivo o malas hierbas monocotiledóneas o dicotiledóneas en macetas de fibra de madera en tierra arcillosa arenosa, se cubren con tierra y se ponen en el invernadero en buenas condiciones de crecimiento. De 2 a 3 semanas tras la siembra se tratan las plantas de ensayo en el estadio de una hoja. Los compuestos de prueba formulados en forma de polvos humectables (PH) se pulverizan en distintas dosificaciones con una cantidad de aplicación de agua de 600 l/ha calculados con adición de 0,2% de agente humectante sobre las partes de las plantas verdes. Tras un tiempo de espera de aproximadamente 3 semanas de las plantas de ensayo en el invernadero en condiciones de crecimiento óptimas se estima la acción de los preparados visualmente en comparación con los controles tratados (acción herbicida en porcentaje (%): 100% de acción = las plantas están muertas, el 0% de acción = como las plantas control).

El principio activo I-1-a-2 muestra con concentraciones de principios activos de 320 g p.a./ha en la preemergencia frente a *Lolium* y *Setaria* una acción de mortandad de $\geq 80\%$.

50 Los principios activos de ejemplo I-2-a-2, ejemplo I-2-c-2, ejemplo I-2-b-2, ejemplo I-2-b-1, ejemplo I-1-a-2, ejemplo I-1-a-3, ejemplo I-1-b-2, ejemplo I-2-a-3, ejemplo I-1-a-1, ejemplo I-1-c-2 muestran con concentraciones de principio activo de 320 g a.i/ha en la postemergencia frente a *Avena sativa*, *Lolium*, *Setaria* una acción de mortandad de \geq

70%.

Ejemplo G

Acción herbicida y acción de sustancias protectoras en la preemergencia o postemergencia

5 Se colocan semillas o pedazos de rizoma de plantas dañadas monocotiledóneas y dicotiledóneas y de plantas de cultivo en macetas de turba en tierra arcillosa arenosa, se cubren con tierra y se cultivan en el invernadero en buenas condiciones de crecimiento. En caso del uso en preemergencia se aplican la sustancia protectora y el herbicida tras la siembra, el tratamiento de postemergencia se realiza aproximadamente de dos a tres semanas tras la siembra en el estadio de tres hojas de las plantas de ensayo. Las combinaciones de principios activos de herbicida y sustancias protectoras según la invención formuladas como concentrados en emulsión así como en 10 ensayos paralelos los principios activos individuales formuladas de manera correspondiente se pulverizan en distintas dosificaciones con una cantidad de aplicación de agua de 300 l/ha calculada en la preemergencia sobre la superficie del suelo, en la postemergencia sobre las partes de las plantas verdes. La valoración en la preemergencia se realiza tras 2 - 4 semanas, en la postemergencia tras 1-3 semanas. Durante el tiempo de espera se mantienen las plantas de ensayo en el invernadero en condiciones de crecimiento óptimas. La acción de los preparados se 15 estima visualmente en comparación con controles no tratados.

Ensayos en macetas con cereales en el invernadero.

Se aplicaron sucesivamente sustancia protectora y herbicida en la postemergencia sobre las plantas (véanse las tablas para las cantidades de aplicación)

Tabla 1'

	Cantidad de aplicación g p.a./ha	Cebada de verano observada (%)
Ejemplo I-1-c-1	100	60
	50	30
	25	10
Ejemplo I-1-c-1 + mefenpir	100 + 100	50
	50 + 100	10
	25 + 100	0
Ejemplo I-1-c-1 + isoxadifeno	100 + 100	40
	50 + 100	15
	25 + 100	0

20

Tabla 2'

	Cantidad de aplicación g p.a./ha	Trigo de invierno observado (%)
Ejemplo I-1-c-1	50	30
	25	10
Ejemplo I-1-c-1 + cloquintocet	50 + 100	20
	25 + 100	0
Ejemplo I-1-c-1 + isoxadifeno	50 + 100	20
	25 + 100	0

Tabla 3'

	Cantidad de aplicación g p.a./ha	Trigo de verano (%)	Trigo de invierno (%)	Cebada de verano (%)
Ejemplo I-1-a-5	100	60	60	20
	50	50	30	20
	25	20	10	10
Ejemplo I-1-a-5 + mefenpir	100 + 100	50	30	10
	50 + 100	20	10	0
	25 + 100	10	0	0

Tabla 4'

	Cantidad de aplicación g p.a./ha	Trigo de invierno (%)	Cebada de verano (%)
Ejemplo I-1-a-5	100	60	20
	50	30	20
	25	10	10
Ejemplo I-1-a-5 + cloquintocet	100 + 100	30	20
	50 + 100	10	0
	25 + 100	0	0
Ejemplo I-1-a-5 + isoxadifeno	50 + 100	20	10
	25 + 100	10	0

5

Tabla 5'

	Cantidad de aplicación g p.a./ha	Cebada de verano (%)
Ejemplo I-1-b-1	100	55
	50	40
	25	30
Ejemplo I-1-b-1 + mefenpir	100 + 100	30
	50 + 100	10
	25 + 100	0
Ejemplo I-1-b-1 + cloquintocet	100 + 100	40
	50 + 100	20
	25 + 100	10
Ejemplo I-1-b-1 + isoxadifeno	100 + 100	50
	50 + 100	25
	25 + 100	10

Tabla 6'

	Cantidad de aplicación g p.a./ha	Trigo de verano (%)	Trigo de invierno (%)	Cebada de verano (%)
Ejemplo I-1-a-4	100	60	50	20
	50	45	30	10
	25	20	10	0
Ejemplo I-1-a-4 + mefenpir	100 + 100	10	10	0
	50 + 100	0	0	0
	25 + 100	0	0	0
Ejemplo I-1-a-4 + cloquintocet	100 + 100	10	10	10
	50 + 100	5	0	0
	25 + 100	0	0	0

Sustancia protectora y herbicida aplicados sucesivamente en la preemergencia.

Tabla 7'

	Cantidad de aplicación g p.a./ha	Maíz (%)
Ejemplo I-1-a-4	50	20
	25	10
Ejemplo I-1-a-4 + Ile-5	50 + 100	5
	25 + 100	5

5

Ejemplo H

Acción de sustancias protectoras tras desinfectar las semillas

Se calculó el número de semillas de plantas de cultivo que se necesita para cada cantidad de aplicación de sustancia protectora. Partiendo del peso de 100 semillas se pesaron de manera suficiente semillas en frascos de vidrio con cierre roscado y un volumen que correspondía a aproximadamente el doble del volumen de las semillas.

Las sustancias protectoras potenciales se formularon como polvo de pulverización o granulado dispersable en agua. Estas formulaciones se pesaron de modo que se alcanzaron las cantidades de aplicación necesarias (g principio activo/kg de semilla). Las muestras se añadieron a la semilla en los frascos y a continuación se añadió suficiente agua hasta obtener un líquido desinfectante. Los frascos se cerraron y entonces se metieron en un agitador giratorio (ajustado a una velocidad promedio durante un periodo de tiempo de hasta una hora), de modo que los granos de semilla se revistieron uniformemente con el líquido desinfectante. Los frascos se abrieron y la semilla se usó en el ensayo de preemergencia.

Aplicación de preemergencia de herbicidas

Las semillas tratadas con sustancias protectoras y las semillas no tratadas como controles se sembraron en macetas redondas con un diámetro de 7 cm a 13 cm en un suelo arcilloso arenoso y se cubrieron con una capa de aproximadamente 0,5 cm a 1 cm de espesor de una mezcla 1:1 de suelo arcilloso arenoso y arena. Los herbicidas en formulaciones líquidas (por ejemplo concentrado de emulsión) o secas (por ejemplo polvo de pulverización) se diluyeron con agua desionizada hasta las concentraciones requeridas y se aplicaron en la superficie del suelo con un carro de pulverización ajustado a la aplicación de 300 litros de disolución de pulverización por hectárea.

Las macetas se colocaron en un invernadero en condiciones de crecimiento favorables y de 3 a 4 semanas tras la aplicación de herbicidas se realizó una evaluación óptica de la acción herbicida. La evaluación se realizó en una base porcentual en comparación con plantas de control no tratadas (0% = ningún daño, 100% = completamente muertas).

Aplicación del herbicida en la preemergencia, con desinfección con sustancias protectoras:

30

Tabla 8'

	Cantidad de aplicación g p.a./ha	Maíz (%)
Ejemplo I-1-c-1	25	35
Ejemplo I-1-c-1 + Ile-5	25 0,5 g/kg de semillas	15

Tabla 9'

	Cantidad de aplicación g p.a./ha	Maíz (%)
Ejemplo I-1-a-5	50 25	20 20
Ejemplo I-1-a-5 + Ile-5	50 + 0,5 g/kg de semilla 25 + 0,5 g/kg de semilla	10 5

5

Tabla 10'

	Cantidad de aplicación g p.a./ha	Maíz (%)
Ejemplo I-1-a-4	50 25	20 10
Ejemplo I-1-a-4 + Ile-5	50 + 0,5 g/kg de semilla 25 + 0,5 g/kg de semilla	15 0

Ejemplo I

Prueba de concentración límite / insectos en el suelo - tratamiento de plantas transgénicas

10	Insecto de prueba:	<i>Diabrotica balteata</i> - larvas en el suelo
	Disolvente:	7 partes en peso de acetona
	Emulsionante:	1 parte en peso de alquilarilpoliglicol éter

Para preparar una preparación de principio activo conveniente se mezcla 1 parte en peso de principio activo con la cantidad indicada de disolvente, se añade la cantidad indicada de emulsionante y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

15 La preparación de principio activo se añadió al suelo. A este respecto, la concentración del principio activo en la preparación no desempeña prácticamente ningún papel, es decisivo solo la cantidad en peso de principio activo por unidad en volumen de suelo, que se indica en ppm (mg/l). Se rellenan con el suelo macetas de 0,25 l y se dejan éstos a 20°C.

20 Inmediatamente tras la adición se colocan en cada tiesto 5 granos de maíz pregerminados de la clase YIELD GUARD (marca comercial de Monsanto Domp., EE.UU.). Tras 2 días se colocan en el suelo tratado los correspondientes insectos de prueba. Tras otros 7 días se determina el grado de acción del principio activo mediante el recuento de las plantas de maíz emergentes (1 planta = 20% de acción).

Ejemplo J

Prueba de *Heliothis virescens* – tratamiento de plantas transgénicas

25	Disolvente:	7 partes en peso de acetona
	Emulsionante:	1 parte en peso de alquilarilpoliglicol éter

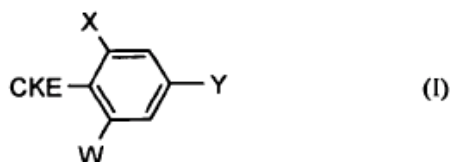
Para preparar una preparación de principio activo conveniente se mezcla 1 parte en peso de principio activo con la cantidad indicada de disolvente y la cantidad indicada de emulsionante y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

30 Se tratan brotes de soja (*Glycine max*) de la clase Roundup Ready (marca comercial de Monsanto Comp. EE.UU.) mediante inmersión en la preparación de principio activo de la concentración deseada y se ocupan con la oruga cogollera del tabaco *Heliothis virescens*, mientras que las hojas están aun húmedas.

Tras el tiempo deseado se determina la mortandad de los insectos.

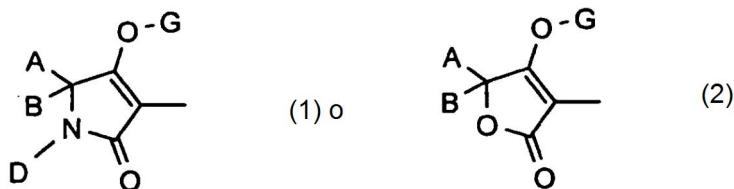
REIVINDICACIONES

1. Compuestos de fórmula (I)

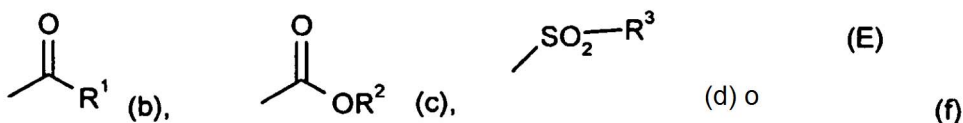


en la que

- 5 W representa metoxilo, etoxilo, n-propoxilo, metoxi-etoxilo o ciclopropil-metoxilo,
 X representa cloro,
 Y representa metilo,
 CKE representa uno de los grupos



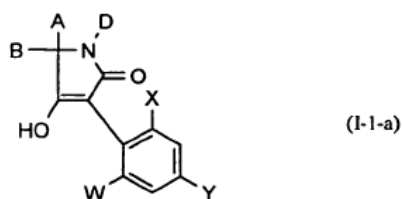
- 10
- 15 A representa metilo, i-propilo, i-butilo o ciclopropilo,
 B representa hidrógeno, metilo o etilo,
 A, B y el átomo de carbono al que están unidos representan cicloalquilo C₅-C₆ saturado, en el que eventualmente un átomo de anillo está sustituido por oxígeno y que eventualmente está monosustituido con metilo o metoxilo,
 D representa hidrógeno, metilo o etilo,
 G representa hidrógeno (a) o representa uno de los grupos



- 20
- 25 E representa un ion amonio,
 R¹ representa alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₂-alquilo C₁, cicloalquilo C₃-C₆, alquilo C₁-C₄ monosustituido con cloro o representa fenilo eventualmente monosustituido con cloro,
 R² representa alquilo C₁-C₈, alquenilo C₃-C₆ o bencilo,
 R³ representa alquilo C₁-C₆.

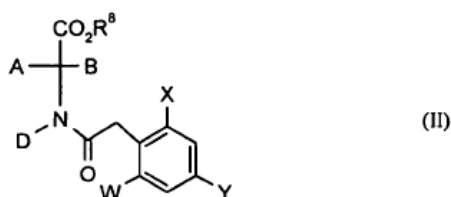
2. Procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula (I) según la reivindicación 1, **caracterizado porque** para la obtención de

(A) compuestos de fórmula (I-1-a)



en la que

A, B, D, W, X e Y tienen los significados indicados anteriormente, se condensan intramolecularmente compuestos de fórmula (II)



5

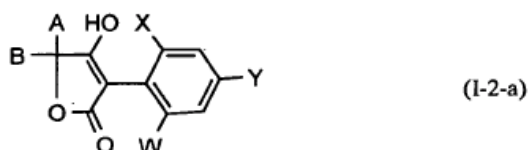
en la que

A, B, D, W, X e Y tienen los significados indicados anteriormente, y

R⁸ representa alquilo,

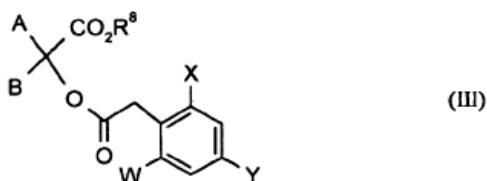
en presencia de un diluyente y en presencia de una base, (B) compuestos de fórmula (I-2-a)

10



en la que

A, B, W, X, Y e R⁸ tienen los significados indicados anteriormente, se condensan intramolecularmente compuestos de fórmula (III)



15

en la que

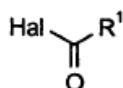
A, B, W, X, Y e R⁸ tienen los significados indicados anteriormente,

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

(I) compuestos de las fórmulas mostradas anteriormente (I-1-b) a (1-2-b), en las que A, B, D, R¹, W, X e Y tienen los significados indicados anteriormente, se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas mostradas anteriormente (I-1-a) a (-2-a), en las que A, B, D, W, X e Y tienen los significados indicados anteriormente, respectivamente

20

(α) con haluros de ácido de fórmula (XIII)



(XIII)

en la que

R¹ tiene el significado indicado anteriormente y
Hal representa halógeno

5 o

(β) con anhídridos de ácidos carboxílicos de fórmula (XIV)

R¹-CO-O-CO-R¹ (XIV) en la que

R¹ tiene el significado indicado anteriormente,

10 eventualmente en presencia de un diluyente y eventualmente en presencia de un aceptor ácido;
(J) compuestos de las fórmulas mostradas anteriormente (I-1-c) a (I-2-c), en las que A, B, D, R², M, W, X e Y tienen los significados indicados anteriormente y L representa oxígeno, se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas mostradas anteriormente (I-1-a) a (I-2-a), en las que A, B, D, W, X e Y tienen los significados indicados anteriormente, respectivamente con ésteres de ácido clorofórmico o tioésteres de ácido clorofórmico de fórmula (XV)

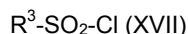
15 R²-M-CO-Cl (XV)

en la que

R² y M tienen los significados indicados anteriormente,

20 eventualmente en presencia de un diluyente y eventualmente en presencia de un aceptor ácido;
(L) compuestos de las fórmulas mostradas anteriormente (I-1-d) a (I-2-d), en las que A, B, D, R³, W, X e Y tienen los significados indicados anteriormente, se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas mostradas anteriormente (I-1-a) a (I-2-a), en las que A, B, D, W, X e Y tienen los significados indicados anteriormente, respectivamente

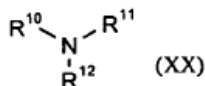
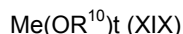
con cloruros de ácido sulfónico de fórmula (XVII)



25 en la que

R³ tiene el significado indicado anteriormente,

30 eventualmente en presencia de un diluyente y eventualmente en presencia de un aceptor ácido,
(N) compuestos de las fórmulas mostradas anteriormente (I-1-f) a (I-2-f), en las que A, B, D, E, W, X e Y tienen los significados indicados anteriormente, se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a), en las que A, B, D, W, X e Y tienen los significados indicados anteriormente, respectivamente, con compuestos metálicos o aminas de fórmulas (XIX) o (XX)



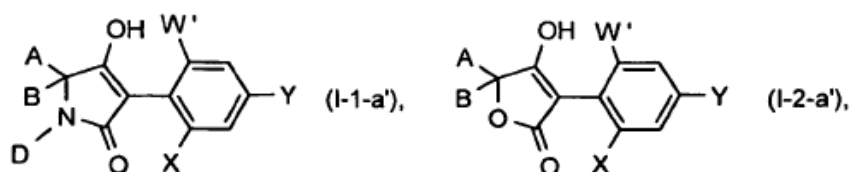
en las que

35 Me representa un metal mono o divalente,
t representa el número 1 ó 2 y
R¹⁰, R¹¹, R¹² independientemente entre sí representan hidrógeno o alquilo,

eventualmente en presencia de un diluyente,

(P) compuestos de las fórmulas mostradas anteriormente (I-1-a) a (I-2-a), en las que A, B, D, W, X e Y

tienen el significado indicado anteriormente, se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a') a (I-2-a'), en las que A, B, D, X e Y tienen el significado mencionado anteriormente y W' representa bromo



con alcoholes de fórmula

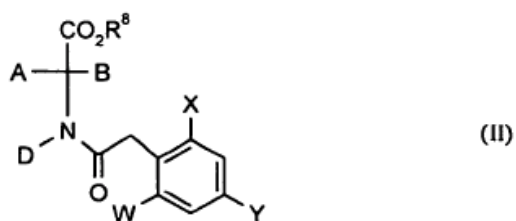
5



en la que

W tiene el significado indicado anteriormente, eventualmente en presencia de un diluyente, de una sal de Cu-I y de una base fuerte.

3. Compuestos de fórmula (II)

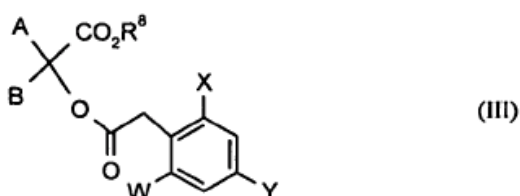


10

en la que

R⁸, A, B, D, W, X e Y tienen los significados indicados anteriormente.

4. Compuestos de fórmula (III)

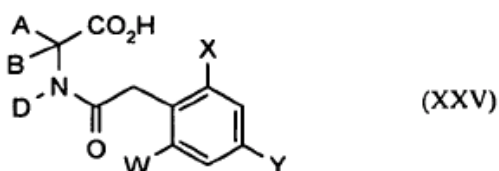


15

en la que

R⁸, A, B, W, X e Y tienen los significados indicados anteriormente.

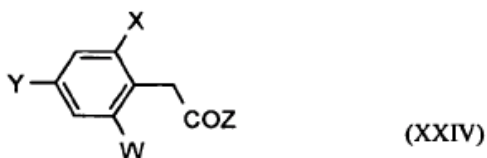
5. Compuestos de fórmula (XXV)



en la que

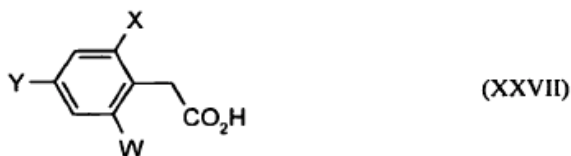
20 A, B, D, W, X e Y tienen los significados indicados anteriormente.

6. Compuestos de fórmula (XXIV)



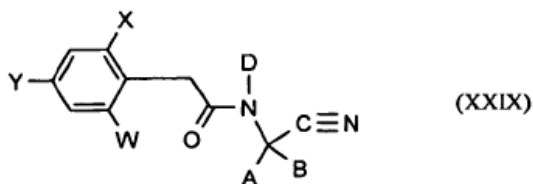
en la que
W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente.

5 7. Compuestos de fórmula (XXVII)



en la que
W, X e Y tienen el significado indicado anteriormente.

8. Compuestos de fórmula (XXIX)

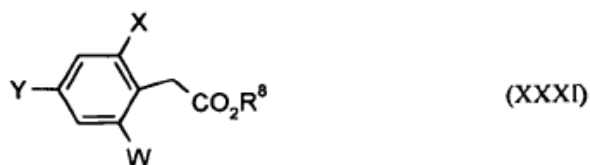


10

en la que

A, B, D, W, X e Y tienen los significados indicados anteriormente.

9. Compuestos de fórmula (XXXI)

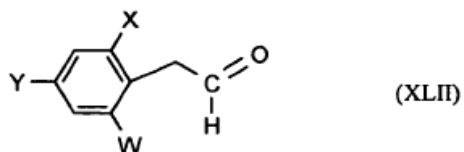


15

en la que

W, X, Y y R⁸ tienen el significado indicado anteriormente.

10. Compuestos de fórmula (XLII)



en la que

20

W, X e Y tienen el significado indicado anteriormente,

11. Uso de compuestos de fórmula (I) según la reivindicación 1 para la preparación de pesticidas y/o herbicidas.

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

5 13. Procedimiento para combatir plagas animales y/o vegetación no deseada, **caracterizado porque** se dejan actuar compuestos de fórmula (I) según la reivindicación 1 sobre plagas y/o su hábitat, estando excluidos procedimientos para el tratamiento quirúrgico o terapéutico del cuerpo humano y animal.

14. Uso de compuestos de fórmula (I) según la reivindicación 1 para combatir plagas animales y/o vegetación no deseada, estando excluido el uso en procedimientos para el tratamiento quirúrgico o terapéutico del cuerpo humano y animal.

10 15. Procedimiento para la preparación de pesticidas y/o herbicidas, **caracterizado porque** se mezclan compuestos de fórmula (I) según la reivindicación 1 con diluyentes y/o sustancias tensioactivas.

16. Agente que contiene un contenido eficaz de una combinación de principios activos que comprende

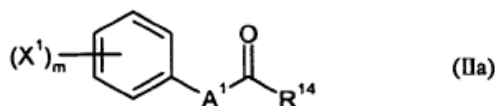
a') al menos un cetoenol cíclico, sustituido de fórmula (I) según la reivindicación 1, en la que CKE, W, X e Y tienen el significado indicado anteriormente

15 y
(b') al menos un compuesto que mejora la compatibilidad con plantas de cultivo del siguiente grupo de compuestos:

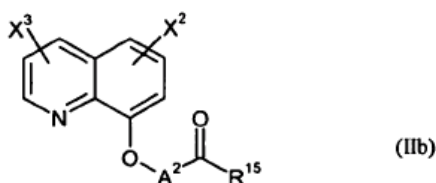
20 4-dicloroacetil-1-oxa-4-aza-espiro[4.5]-decano (AD-67, MON-4660), 1-dicloroacetil-hexahidro-3,3,8a-trimetilpirrolo[1,2-a]-pirimidin-6(2H)-ona (diciclonona, BAS-145138), 4-dicloroacetil-3,4-dihidro-3-metil-2H-1,4-benzoxazina (benoxacor), (éster 1-metil-hexílico) del ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-acético (cloquintocet-mexilo, véanse también compuestos relacionados en los documentos EP-A-86750, EP-A-94349, EP-A-191736, EP-A-492366), 3-(2-cloro-bencil)-1-(1-metil-1-fenil-etil)-urea (cumilurona), α -(cianometoximino)-fenilacetnitrilo (ciometrinilo), ácido 2,4-dicloro-fenoxiacético (2,4-D), ácido 4-(2,4-dicloro-fenoxi)-butírico (2,4-DB), 1-(1-metil-1-fenil-etil)-3-(4-metil-fenil)-urea (daimurona, dimrón), ácido 3,6-dicloro-2-metoxi-benzoico (dicamba), éster S-1-metil-1-fenil-etílico del ácido piperidin-1-tiocarbónico (dimepiperato), 2,2-dicloro-N-(2-oxo-2-(2-propenil-amino)-etil)-N-(2-propenil)-acetamida (DKA-24), 2,2-dicloro-N,N-di-2-propenil-acetamida (dicloromida), 4,6-dicloro-2-fenil-pirimidina (fencloirim), éster etílico del ácido 1-(2,4-diclorofenil-5-triclorometil-1H-1,2,4-triazol-3-carboxílico (fencloirazol-etilo, véanse también compuestos relacionados en los documentos EP-A-174562 y EP-A-346620), éster fenilmetílico del ácido 2-cloro-4-trifluorometil-tiazol-5-carboxílico (flurazol), 4-cloro-N-(1,3-dioxolan-2-il-metoxi)- α -trifluoroacetofenoxima (fluxofenim), 3-dicloroacetil-5-(2-furanil)-2,2-dimetil-oxazolidina (furalazol, MON-13900), carboxilato de etil-4,5-dihidro-5,5-difenil-3-isoxazol (isoxadifeno-etilo, véanse también compuestos relacionados en el documento WO-A-95/07897), benzoato de 1-(etoxicarbonil)-etil-3,6-dicloro-2-metoxilo (lactidiclor), ácido (4-cloro-o-toliloxi)-acético (MCPA), ácido 2-(4-cloro-o-toliloxi)-propiónico (mecoprop), 1-(2,4-dicloro-fenil)-4,5-dihidro-5-metil-1H-pirazol-3,5-dicarboxilato de dietilo (mefenpir-dietilo, véanse también compuestos relacionados en el documento WO-A-91/07874) 2-diclorometil-2-metil-1,3-dioxolano (MG-191), 1-oxa-4-azaespiro-[4.5]decano-4-carboditioato de 2-propenilo (MG-838), anhídrido del ácido 1,8-naftálico, α -(1,3-dioxolan-2-il-metoximino)-fenilacetnitrilo (oxabetrinilo), 2,2-dicloro-N-(1,3-dioxolan-2-il-metil)-N-(2-propenil)-acetamida (PPG-1292), 3-dicloroacetil-2,2-dimetil-oxazolidina (R-28725), 3-dicloroacetil-2,2,5-trimetil-oxazolidina (R-29148), ácido 4-(4-cloro-o-tolil)-butírico, ácido 4-(4-clorofenoxi)-butírico, ácido difenilmetoxiacético, éster metílico del ácido difenilmetoxiacético, éster etílico del ácido difenilmetoxiacético, éster metílico del ácido 1-(2-cloro-fenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-carboxílico, éster etílico del ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-metil-1H-pirazol-3-carboxílico, éster etílico del ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-isopropil-1H-pirazol-3-carboxílico, éster etílico del ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-(1,1-dimetil-etil)-1H-pirazol-3-carboxílico, éster etílico del ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-carboxílico (véanse también compuestos relacionados en los documentos EP-A-269806 y EP-A-333131), éster etílico del ácido 5-(2,4-dicloro-bencil)-2-isoxazolin-3-carboxílico, éster etílico del ácido 5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxílico, éster etílico del ácido 5-(4-fluoro-fenil)-5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxílico (véanse también compuestos relacionados en el documento WO-A-91/08202), éster (1,3-dimetil-but-1-ílico) del ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-acético, éster 4-aliloxi-butílico del ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-acético, éster 1-aliloxi-prop-2-ílico del ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-acético, éster metílico del ácido 5-cloro-quinoxalin-8-oxi-acético, éster etílico del ácido 5-cloro-quinolin-8-oxiacético, éster alílico del ácido 5-cloro-quinoxalin-8-oxi-acético, éster 2-oxo-prop-1-ílico del ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-acético, éster dietílico del ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-malónico, éster dialílico del ácido 5-cloro-quinoxalin-8-oxi-malónico, éster dietílico del ácido 5-cloroquinolin-8-oxi-malónico (véanse también compuestos relacionados en el documento EP-A-582198), ácido 4-carboxi-croman-4-il-acético (AC-304415, véase el documento EP-A-613618), ácido 4-cloro-fenoxi-acético, 3,3'-dimetil-4-metoxi-benzofenona, 1-bromo-4-clorometilsulfonil-benceno, 1-[4(N-2-

metoxibenzoilsulfamoil)-fenil]-3-metil-urea (conocido como N-(2-metoxil-benzoil)-4-[(metilamino-carbonil)-amino]-bencenosulfonamida), 1-[4-(N-2-metoxibenzoilsulfamoil)-fenil]-3,3-dimetil-urea, 1-[4-(N-4,5-dimetilbenzoilsulfamoil)-fenil]-3-metil-urea, 1-[4-(N-naftilsulfamoil)-fenil]-3,3-dimetil-urea, N-(2-metoxi-5-metil-benzoil)-4-(ciclopropilaminocarbonil)-bencenosulfonamida,

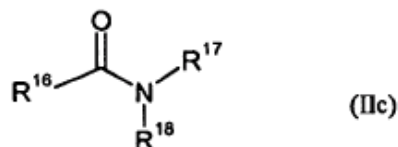
5 y/o uno de los siguientes compuestos definidos mediante fórmulas generales de fórmula general (IIa)



o de fórmula general (IIb)



o de fórmula (IIc)

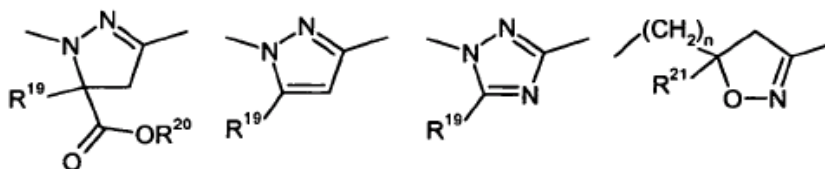


10

en las que

m representa un número 0, 1, 2, 3, 4 ó 5,

A¹ representa una agrupación heterocíclica divalente descrita a continuación,



15 n representa un número 0, 1, 2, 3, 4 ó 5,

A² representa alcanodiilo con 1 ó 2 átomos de carbono eventualmente sustituido con alquilo C₁-C₄ y/o alcoxi C₁-C₄-carbonilo y/o alquenilo C₁-C₄-carbonilo,

R¹⁴ representa hidroxilo, mercapto, amino, alcoxilo C₁-C₆, alquiltio C₁-C₆, alquilamino C₁-C₆ o di-(alquil C₁-C₄)-amino,

20 R¹⁵ representa hidroxilo, mercapto, amino, alcoxilo C₁-C₇, alquenilo C₁-C₆, alquenilo C₁-C₆-alcoxilo C₁-C₆, alquiltio C₁-C₆, alquilamino C₁-C₆ o di-(alquil C₁-C₄)-amino,

R¹⁶ representa alquilo C₁-C₄ eventualmente sustituido con flúor, cloro y/o bromo,

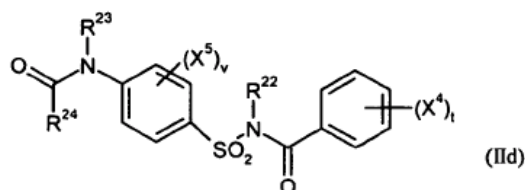
R¹⁷ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆ o alquinilo C₂-C₆ respectivamente, eventualmente sustituido con flúor, cloro y/o bromo, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₄, dioxolanil-alquilo C₁-C₄, furilo, furil-alquilo C₁-C₄, tienilo, tiazolilo, piperidinilo o alquilo C₁-C₄,

25 R¹⁸ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆ o alquinilo respectivamente, fenilo eventualmente sustituido con flúor, cloro y/o bromo C₂-C₆, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₄, di-oxolanil-alquilo C₁-C₄, furilo, furil-alquilo C₁-C₄, tienilo, tiazolilo, piperidinilo eventualmente sustituido con flúor, cloro y/o bromo o fenilo eventualmente sustituido con flúor, cloro y/o bromo o alquilo C₁-C₄, o

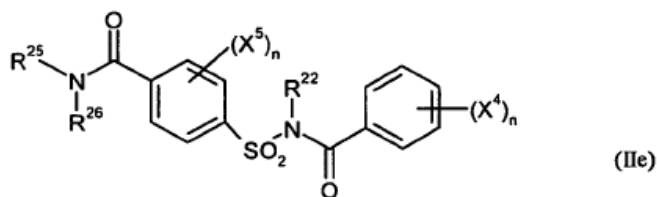
30 R¹⁷ y R¹⁸ también juntos representan alcanodiilo C₃-C₆ o oxaalcanodiilo C₂-C₅ eventualmente sustituido con alquilo C₁-C₄ respectivamente, fenilo, furilo, un anillo de benceno condensado o con dos sustituyentes, que junto con el átomo de C al que están unidos forman un carbociclo de 5 ó 6 miembros,

R¹⁹ representa hidrógeno, ciano, halógeno, o representa alquilo C₁-C₄; cicloalquilo C₃-C₆ o fenilo respectivamente, eventualmente sustituido con flúor, cloro y/o bromo,
 R²⁰ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆ o tri-(alquil C₁-C₄)-sililo respectivamente, eventualmente sustituido con hidroxilo, ciano, halógeno o alcoxilo C₁-C₄,
 R²¹ representa hidrógeno, ciano, halógeno, o representa alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₆ o fenilo respectivamente, eventualmente sustituido con flúor, cloro y/o bromo,
 X¹ representa nitro, ciano, halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄ o haloalcoxilo C₁-C₄,
 X² representa hidrógeno, ciano, nitro, halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄ o haloalcoxilo C₁-C₄,
 X³ representa hidrógeno, ciano, nitro, halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄ o haloalcoxilo C₁-C₄,

y/o los siguientes compuestos definidos mediante fórmulas generales de fórmula general (II d)



o de fórmula general (II e)



en las que

t representa un número 0, 1, 2, 3, 4 ó 5,
 v representa un número 0, 1, 2, 3, 4 ó 5,
 R²² representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄,
 R²³ representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄,
 R²⁴ representa hidrógeno, respectivamente, alquilo C₁-C₆, alcoxilo C₁-C₆, alquiltio C₁-C₆, alquilamino C₁-C₆ o di-(alquil C₁-C₄)amino eventualmente sustituido con ciano, halógeno o alcoxilo C₁-C₄, o cicloalquilo C₃-C₆, cicloalquiloxilo C₃-C₆, cicloalquiltio C₃-C₆ o cicloalquilamino C₃-C₆ respectivamente, eventualmente sustituido con ciano, halógeno o alquilo C₁-C₄,
 R²⁵ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆ respectivamente, eventualmente sustituido con ciano, hidroxilo, halógeno o alcoxilo C₁-C₄, alquenilo C₃-C₆ o alquinilo C₃-C₆ respectivamente, eventualmente sustituido con ciano o halógeno, o cicloalquilo C₃-C₆ eventualmente sustituido con ciano, halógeno o alquilo C₁-C₄,
 R²⁶ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆ eventualmente sustituido con ciano, hidroxilo, halógeno o alcoxilo C₁-C₄, alquenilo C₃-C₆ o alquinilo C₃-C₆ respectivamente, eventualmente sustituido con ciano o halógeno, cicloalquilo C₃-C₆ eventualmente sustituido con ciano, halógeno o alquilo C₁-C₄, o fenilo eventualmente sustituido con nitro, ciano, halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄ o haloalcoxilo C₁-C₄, o junto con R²⁵ representa alcanodiilo C₂-C₆ u oxaalcanodiilo C₂-C₅ respectivamente, eventualmente sustituido con alquilo C₁-C₄,
 X⁴ representa nitro, ciano, carboxilo, carbamoilo, formilo, sulfamoilo, hidroxilo, amino, halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄ o haloalcoxilo C₁-C₄, y
 X⁵ representa nitro, ciano, carboxilo, carbamoilo, formilo, sulfamoilo, hidroxilo, amino, halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄ o haloalcoxilo C₁-C₄.

17. Agente según la reivindicación 16, en el que el compuesto que mejora la compatibilidad con plantas de cultivo se selecciona del siguiente grupo de compuestos:

cloquintocet-mexilo, fenclorazol-etilo, isoxadifeno-etilo, mafenpir-dietilo, furilazol, fenclorim, cumilurona, dimrón o los compuestos IIe-5 o IIe-11.

18. Procedimiento para combatir la vegetación no deseada, **caracterizado porque** se deja actuar un agente según la reivindicación 16 en las plantas o su entorno.

19. Uso de un agente según la reivindicación 16 para combatir la vegetación no deseada.

5 20. Agente según la reivindicación 16, en el que el compuesto que mejora la compatibilidad con plantas de cultivo es cloquintocet-metilo o mefenpir-dietilo.