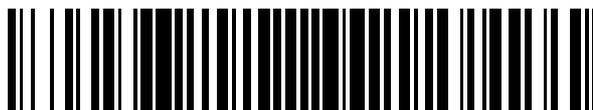


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 423 896**

51 Int. Cl.:

**C07C 49/225** (2006.01)  
**C07C 57/46** (2006.01)  
**C07C 233/00** (2006.01)  
**C07D 207/36** (2006.01)  
**C07D 231/54** (2006.01)  
**C07D 307/60** (2006.01)  
**A01N 43/08** (2006.01)  
**A01N 43/36** (2006.01)  
**A01N 43/56** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.02.2007 E 07703352 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2013 EP 1989162**

54 Título: **Cetenoles cíclicos sustituidos con cicloalquilfenilos**

30 Prioridad:

**21.02.2006 DE 102006007882**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**25.09.2013**

73 Titular/es:

**BAYER CROPSCIENCE AG (100.0%)  
ALFRED-NOBEL-STRASSE 50  
40789 MONHEIM, DE**

72 Inventor/es:

**FISCHER, REINER;  
BRETSCHNEIDER, THOMAS;  
LEHR, STEFAN;  
FEUCHT, DIETER;  
FRANKEN, EVA-MARIA;  
MALSAM, OLGA;  
ANGERMANN, ALFRED;  
BOJACK, GUIDO;  
ARNOLD, CHRISTIAN;  
HILLS, MARTIN JEFFREY;  
KEHNE, HEINZ y  
ROSINGER, CHRISTOPHER HUGH**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 423 896 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Cetoenoles cíclicos sustituidos con cicloalquilfenilos

La presente invención se refiere a cetoenoles cíclicos novedosos sustituidos con cicloalquilfenilos, a una pluralidad de procedimientos para su preparación y a su uso como pesticidas y/o herbicidas. También son objetivo de la invención composiciones herbicidas selectivas que comprenden, por una parte, los cetoenoles cíclicos sustituidos con cicloalquilfenilos y, por otra parte, un compuesto que mejora la tolerancia de plantas de cultivo.

La presente invención se refiere además a aumentar la actividad de composiciones para la protección de cultivos que comprende, en particular, cetoenoles cíclicos sustituidos con cicloalquilfenilos mediante la adición de sales de amonio o fosfonio y, dado el caso, agentes favorecedores de la penetración, a las composiciones correspondientes, a procedimientos para su preparación y a su uso en la protección de cosechas como insecticidas y/o acaricidas y/o para prevenir la vegetación no deseada.

En la técnica anterior se describen las propiedades farmacéuticas de 3-acilpirrolidin-2,4-dionas (S. Suzuki et al., Chem. Pharm. Bull. 15 1120 (1967)). Además, R. Schmierer y H. Mildenberger (Liebigs Ann. Chem. 1985, 1095) sintetizaron N-fenilpirrolidin-2,4-dionas. No se ha descrito ninguna actividad biológica de estos compuestos.

En los documentos EP-A-0 262 399 y GB-A-2 266 888 se divulgan compuestos de una estructura similar (3-arilpirrolidin-2,4-dionas); sin embargo, no se conoce ninguna acción herbicida, insecticida o acaricida de estos compuestos. Se sabe que tienen una acción herbicida, insecticida o acaricida los derivados bicíclicos insustituidos de 3-arilpirrolidin-2,4-diona (documentos EP-A-355 599, EP-A-415 211 y JP-A-12-053 670), y también los derivados monocíclicos sustituidos de 3-arilpirrolidin-2,4-diona (documentos EP-A-377 893 y EP-A-442 077).

También se conocen los derivados policíclicos de 3-arilpirrolidin-2,4-diona (documento EP-A-442 073), y también los derivados de 1H-arilpirrolidindiona (documentos EP-A-456 063, EP-A-521 334, EP-A-596 298, EP-A-613 884, EP-A-613 885, WO 95/01 997, WO 95/26 954, WO 95/20 572, EP-A-0 668 267, WO 96/25 395, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/36 868, WO 97/43275, WO 98/05638, WO 98/06721, WO 98/25928, WO 99/16748, WO 99/24437, WO 99/43649, WO 99/48869 y WO 99/55673, WO 01/17972, WO 01/23354, WO 01/74770, WO 03/013249, WO 04/007448, WO 04/024688, WO 04/065366, WO 04/080962, WO 04/111042, WO 05/044791, WO 05/044796, WO 05/048710, WO 05/049596, WO 05/066125, WO 05/092897, WO 06/000355, WO 06/029799, WO 06/056281, WO 06/056282, WO 06/089633, DE-A-05051325, DE-A-05059891).

Es sabido que ciertos derivados de  $\Delta^3$ -dihidrofuran-2-ona presentan propiedades herbicidas (véase el documento DE-A-4 014 420). La síntesis de los derivados de ácido tetrónico (tales como, por ejemplo, 3-(2-metilfenil)-4-hidroxi-5-(4-fluorofenil)- $\Delta^3$ -dihidrofuranona-(2), que se usan como materiales iniciales, se describe también en el documento DE-A-4 014 420. A partir de la publicación de Campbell et al., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1985, (8) 1567-76 se conocen compuestos de una estructura similar cuya actividad insecticida y/o acaricida no se reseña. Además se conocen los derivados de 3-aril- $\Delta^3$ -dihidrofuranona, que tienen propiedades herbicidas, acaricidas e insecticidas, a partir de 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 y WO 01/74770, WO 03/013 249, WO 04/024 688, WO 04/080 962, WO 04/111 042, WO 05/092897, WO 06/000355, WO06/029799, WO 06/089633, DE-A-05051325, DE-A-05059891. También se conocen los derivados de 3-aril- $\Delta^3$ -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 03/013249, WO 04/080 962, WO 04/111 042, WO 05/092897, WO 06/029799).

Ya se conocen ciertos derivados insustituidos en el anillo fenilo de fenilpirona (véase A.M. Chirazi, T. Kappe y E. Ziegler, Arch. Pharm. 309, 558 (1976) y K.-H. Boltze y K. Heidenbluth, Chem. Ber. 91, 2849); sin embargo, no se reseña un posible uso de estos compuestos como pesticidas. Derivados de fenilpirona que están sustituidos en el anillo fenilo y tienen propiedades herbicidas, acaricidas e insecticidas se describen 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, WO 01/74770, WO 03/013249, WO 04/080 962, WO 04/111 042, WO 05/092897, WO 06/029799.

Ya se conocen ciertos derivados de 5-fenil-1,3-tiazina que están insustituidos en el anillo fenilo (véase E. Ziegler y E. Steiner, Monatsh. 95, 147 (1964), R. Ketcham, T. Kappe y E. Ziegler, J. Heterocycl. Chem. 10, 223 (1973)); sin embargo, no se reseña un posible uso de estos compuestos como pesticidas. 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, WO 01/74770, WO 03/013249, WO 04/080 962, WO 04/111 042, WO 05/092897, WO 06/029799 se describen derivados de 5-fenil-1,3-tiazina que están sustituidos en el anillo fenilo y tienen acción herbicida, acaricida e insecticida.

Es sabido que ciertas 2-arilciclopentanodionas sustituidas tienen propiedades herbicidas, insecticidas y acaricidas (véase, 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 y también WO 98/39281, WO 99/43649, WO 99/48869, WO 99/55673, WO 01/17972, WO 01/74770, WO 03/013249, WO 04/080 962, WO 04/111 042, WO 05/092897, WO 06/029799). También se conocen compuestos sustituidos de forma similar; 3-hidroxi-5,5-dimetil-2-fenilciclopent-2-en-1-ona a partir de la publicación de Micklefield et al., Tetrahedron, (1992), 7519-26 y el compuesto natural involutin (-)-cis-5-(3,4-dihidroxifenil)-3,4-dihidroxi-2-(4-hidroxifenil)ciclopent-2-enona a partir de la publicación de Edwards et al., J. Chem. Soc. S, (1967), 405-9. No se describe ninguna acción insecticida o acaricida. También se conoce la 2-(2,4,6-trimetilfenil)-1,3-indandiona a partir de la publicación J. Economic Entomology, 66, (1973), 584 y la publicación abierta para inspección pública del documento DE-A 2 361 084, que citan acciones herbicidas y acaricidas.

Es sabido que ciertas 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, 4 351 666, 4 409 153, 4 436 666, 4 526 723, 4 613 617, 4 659 372, DE-A 2 813 341, y también Wheeler, T.N., J. Org. Chem. 44, 4906 (1979)), documentos WO 99/43649, WO 99/48869, WO 99/55673, WO 01/17972, WO 01/74770, WO 03/013249, WO 04/080 962, WO 04/111 042, WO 05/092897, WO 06/029799).

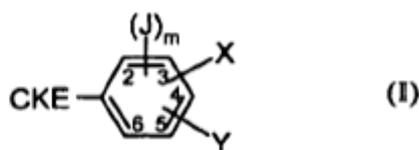
Es sabido que ciertas 4-arilpirazolidin-3,5-dionas sustituidas tienen propiedades acaricidas, insecticidas y herbicidas (véanse, por ejemplo, los documentos WO 92/16 510, EP-A-508 126, WO 96/11 574, WO 96/21 652, WO 99/47525, WO 01/17 351, WO 01/17 352, WO 01/17 353, WO 01/17 972, WO 01/17 973, WO 03/028 466, WO 03/062 244, WO 04/080 962, WO 04/111 042, WO 05/005428, WO 05/016873, WO 05/092897, WO 06/029799).

Es conocido que ciertas tetrahidropiridonas tienen propiedades herbicidas: documento JP-A-0 832 530. También se conocen 4-hidroxitetrahidropiridonas específicas que tienen propiedades acaricidas, insecticidas y herbicidas: documento JP-A-11 152 273. Además, se describen 4-hidroxitetrahidropiridonas como pesticidas y herbicidas en el documento WO 01/79204.

Además se conoce que ciertos derivados de 5,6-dihidropirona como inhibidores de proteasas tienen propiedades antivirales: documento WO 95/14012. Además, se conoce la 4-fenil-6-(2-fenetil)-5,6-dihidropirona a partir de la síntesis de derivados de kavalactona: Kappe et al., Arch. Pharm. 309, 558-64 (1976). Asimismo, se conocen derivados de 5,6-dihidropirona como intermedios: White, J.D., Brenner, J.B., Deinsdale, M.J., J. Amer. Chem. Soc. 93, 281-2 (1971). En el documento WO 01/98288 se describen derivados de 3-fenil-5,6-dihidropirona que pueden aplicarse como agentes de protección de cosechas.

Sin embargo, la eficacia y espectro de actividad de estos compuestos, en particular a tasas de aplicación y concentraciones bajas, no son siempre satisfactorias. Además, la tolerancia de estos compuestos para los cultivos no es siempre suficiente.

Se han encontrado ahora compuestos novedosos de la fórmula (I)

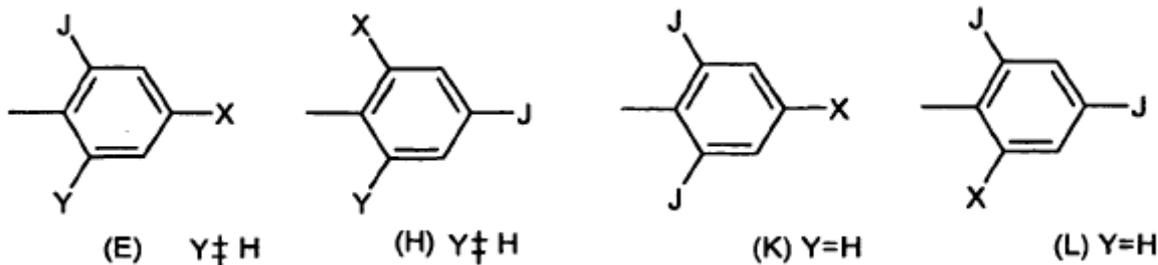


en la que

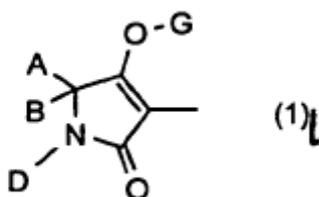
- J lo más preferentemente representa ciclopropilo,
- 35 X lo más preferentemente representa cloro, metilo o etilo,
- Y lo más preferentemente representa cloro, metilo, etilo o hidrógeno,
- m lo más preferentemente representa el número 1 o 2,

con la condición de que al menos uno de los radicales J, X o Y está localizado en la posición 2 del radical fenilo y no es hidrógeno,

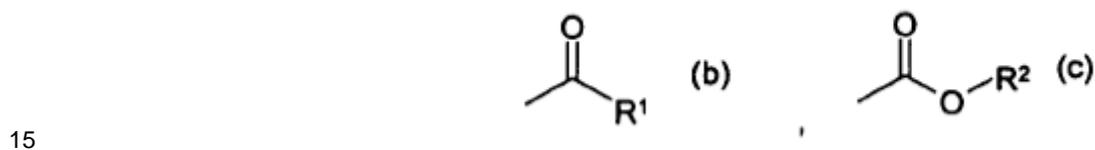
40 Aquí, los radicales J, X e Y que tienen sus significados preferentes de forma muy particular, se disponen de forma muy particularmente preferente en los siguientes patrones de sustitución del fenilo



CKE representa uno de los grupos



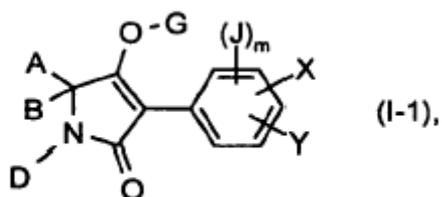
- A lo más preferentemente representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o ciclopropilo,
- 5 B lo más preferentemente representa hidrógeno o metilo o
- A, B y el átomo de carbono al que están unidos lo más preferentemente representan cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> saturado en los que dado el caso un miembro del anillo es reemplazado por oxígeno y que está dado el caso monosustituido con metoxi, etoxi, butoxi o metoximetilo,
- 10 A, B y el átomo de carbono al que están unidos lo más preferentemente representan cicloalquilo C<sub>6</sub> que está dado el caso sustituido con un grupo alquilendioxi C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> que tiene dos átomos de oxígeno no directamente adyacentes,
- D lo más preferentemente representa hidrógeno o
- A y D juntos lo más preferentemente representan alcanodiilo C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>,
- G lo más preferentemente representa hidrógeno (a) o representa uno de los grupos



- 15 o SO<sub>2</sub>-R<sup>3</sup>(d)
- R<sup>1</sup> lo más preferentemente representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o representa fenilo que está monosustituido con cloro,
- R<sup>2</sup> lo más preferentemente representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>,
- 20 R<sup>3</sup> lo más preferentemente representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>.

Dependiendo entre otros de la naturaleza de los sustituyentes, los compuestos de la fórmula (I) pueden estar presentes en forma de isómeros geométricos y/u ópticos o mezclas de isómeros de composición variable que, dado el caso, pueden separarse del modo acostumbrado. Son objetivo de la presente invención tanto los isómeros puros como las mezclas de isómeros, su preparación y uso, y composiciones que los comprenden. Sin embargo, para mayor simplicidad, en lo sucesivo en el presente documento sólo se hace referencia a los compuestos de la fórmula (I), aunque lo que se pretende es tanto los compuestos puros como, dado el caso, también las mezclas que tienen proporciones variables de compuestos isoméricos.

Incluyendo los significados (1) del grupo CKE, se obtienen las siguientes estructuras principales (I-1):

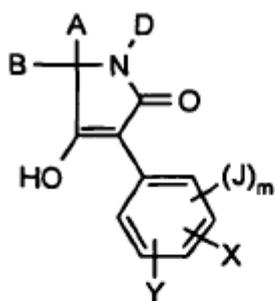


en las que

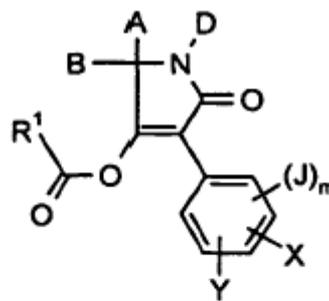
A, B, D, G, J, m, X e Y tienen los significados indicados anteriormente.

5 Includiendo los diferentes significados (a), (b), (c), (d) del grupo G, se obtienen las siguientes estructuras principales (I-1-a) a (I-1-d) si CKE representa el grupo (1)

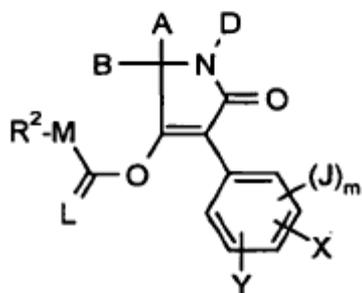
(I-1-a):



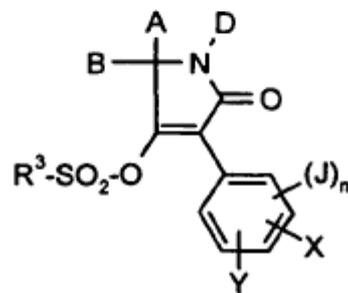
(I-1-b):



(I-1-c):



(I-1-d):

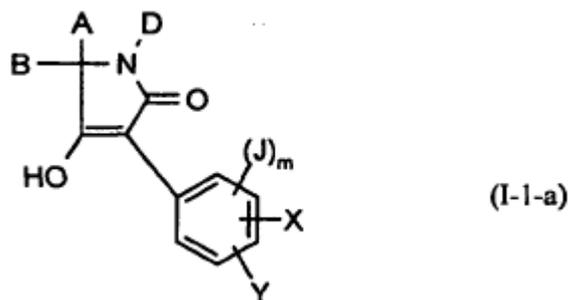


en las que

A, B, D, J, L, m, M, X, Y, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> tienen los significados indicados anteriormente.

10 Además, se ha encontrado que los compuestos novedosos de la fórmula (I) se obtienen mediante uno de los procedimientos que se describen más adelante:

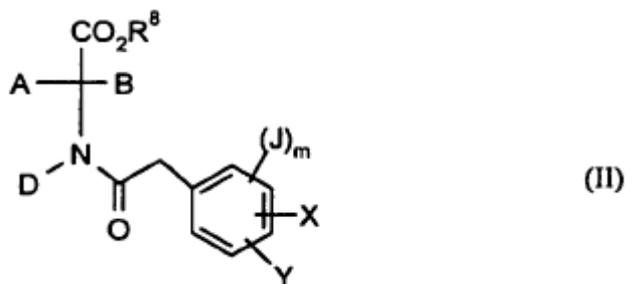
(A) 3-Fenilpirrolidin-2,4-dionas sustituidas o sus enoles de la fórmula (I-1-a)



en la que

A, B, D, J, m, X e Y tienen los significados indicados anteriormente se obtienen cuando

5 ésteres del ácido N-acilamino de la fórmula (II)



en la que

A, B, J, m, X e Y tienen los significados indicados anteriormente

y

10 R<sup>8</sup> representa alquilo (preferentemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)

se condensan intramolecularmente en presencia de un diluyente y en presencia de una base.

Asimismo se ha encontrado

15 (K) que los compuestos de la fórmula (I-1-b) que se ha mostrado anteriormente en las que A, B, D, J, m, R<sup>1</sup>, X e Y tienen los significados indicados anteriormente se obtienen cuando compuestos de la fórmula (I-1-a) que se ha mostrado anteriormente en la que A, B, D, J, m, X e Y tienen los significados indicados anteriormente en cada caso se hacen reaccionar

(α) con haluros de ácidos de la fórmula (XV)



en la que

20 R<sup>1</sup> tiene el significado indicado anteriormente y

Hal representa halógeno (en particular cloro o bromo)

o

(β) con anhídridos carboxílicos de la fórmula (XVI)



en la que

$R^1$  tiene el significado indicado anteriormente,

dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un captador de ácidos;

5 (L) que los compuestos de la fórmula (I-1-c) que se ha mostrado anteriormente en la que A, B, D, J, m,  $R^2$ , M, X e Y tienen los significados indicados anteriormente y L representa oxígeno se obtienen cuando compuestos de la fórmula (I-1-a) que se ha mostrado anteriormente en la que A, B, D, J, m, X e Y tienen los significados indicados anteriormente en cada caso

se hacen reaccionar con ésteres clorofórmicos o tioésteres clorofórmicos de la fórmula (XVII)



en la que

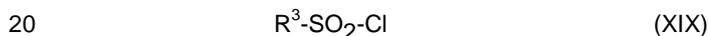
$R^2$  y M tienen los significados indicados anteriormente,

dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un captador de ácidos,

y

15 (N) que los compuestos de la fórmula (I-1-d) que se ha mostrado anteriormente en la que A, B, D, J, m,  $R^3$ , X e Y tienen los significados indicados anteriormente se obtienen cuando compuestos de la fórmula (I-1-a) que se ha mostrado anteriormente en la que A, B, D, J, m, X e Y tienen los significados indicados anteriormente en cada caso se hacen reaccionar

con cloruros de sulfonilo de la fórmula (XIX)

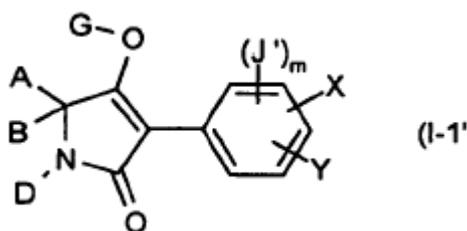


en la que

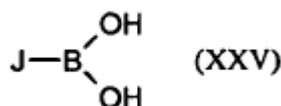
$R^3$  tiene el significado indicado anteriormente,

dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un captador de ácidos,

25 (R) que los compuestos de la fórmula (I-1-a) que se ha mostrado anteriormente en la que A, B, D, G, J, m, X e Y tienen los significados indicados anteriormente se obtienen cuando compuestos de la fórmula (I-1') en la que A, B, D, G, m, X e Y tienen los significados indicados anteriormente y J' preferentemente representa bromo o yodo



se acoplan con derivados de ácidos cicloalquilborónicos capaces de acoplarse, por ejemplo con ácidos cicloalquilborónicos de la fórmula (XXV)



30 o sus ésteres, en presencia de un disolvente, en presencia de un catalizador (por ejemplo complejos de Pd) y en presencia de una base (por ejemplo carbonato sódico, dihidrogenofosfato de potasio).

Además, se ha encontrado que los compuestos novedosos de la fórmula (I) presentan muy buena actividad como pesticidas, preferentemente como insecticidas y/o acaricidas y/o herbicidas.

35 Sorprendentemente, también se ha encontrado ahora que ciertos cetoenoles cíclicos sustituidos, cuando se emplean

junto con los compuestos que mejoran la tolerancia de plantas de cultivo (protector selectivo/antídotos) que se describen más adelante, son muy buenos para prevenir daños en las plantas de cultivo y pueden usarse con ventaja particular como productos combinados de amplio espectro para el control selectivo de plantas no deseadas en los cultivos de las plantas útiles, tales como, por ejemplo, en cereales, pero también en maíz, soja y arroz.

5 Son también objetivo de la invención composiciones herbicidas selectivas que comprenden una cantidad eficaz de una combinación de principios activos que comprende, como componentes,

(a) al menos un cetoenol cíclico sustituido de la fórmula (I) en la que CKE, J, m, X e Y tienen los significados indicados anteriormente

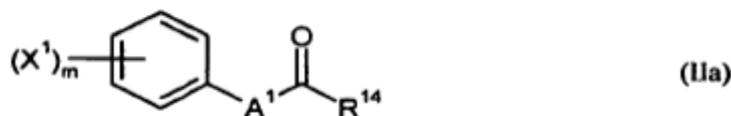
y

10 (b') al menos un compuesto que mejora la tolerancia de plantas de cultivo a partir del siguiente grupo de compuestos:

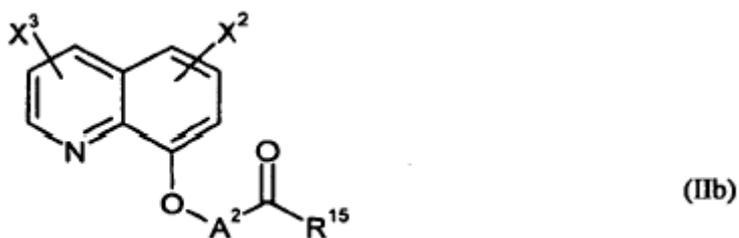
4-dicloroacetil-1-oxa-4-azaspiro[4,5]decano (AD-67, MON-4660), 1-dicloroacetilhexahidro-3,3,8a-trimetilpirrolo[1,2-a]pirimidin-6(2H)-ona (diciclonon, BAS-145138), 4-dicloroacetil-3,4-dihidro-3-metil-2H-1,4-benzoxazina (benoxacor), 5-cloroquinolin-8-oxiacetato de 1-metilhexilo (cloquintocet-metil - véanse también compuestos relacionados en los documentos EP-A-86750, EP-A-94349, EP-A-191736, EP-A-492366), 3-(2-clorobencil)-1-(1-metil-1-feniletil)urea (cumyluron),  $\alpha$ -(cianometoximino)fenilacetnitrilo (cyometrinil), ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), ácido 4-(2,4-diclorofenoxi)butírico (2,4-DB), 1-(1-metil-1-feniletil)-3-(4-metilfenil)urea del (daimuron, dymron), ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzoico (dicamba), piperidin-1-tiocarboxilato de S-1-metil-1-feniletilo (dimepiperato), 2,2-dicloro-N-(2-oxo-2-(2-propenilamino)etil)-N-(2-propenil)acetamida (DKA-24), 2,2-dicloro-N,N-di-2-propenilacetamida (diclormid), 4,6-dicloro-2-fenilpirimidina (fenclorim), 1-(2,4-diclorofenil)-5-triclorometil-1H-1,2,4-triazol-3-carboxilato de etilo (fenclorazol-etil - véanse también los compuestos relacionados en los documentos EP-A-174562 y EP-A-346620), 2-cloro-4-trifluorometiltiazol-5-carboxilato de fenilmetilo (flurazol), oxima de 4-cloro-N-(1,3-dioxolan-2-ilmetoxi)- $\alpha$ -trifluoroacetofenona (fluxofenim), 3-dicloroacetil-5-(2-furanil)-2,2-dimetiloxazolidina (furalazol, MON-13900), 4,5-dihidro-5,5-difenil-3-isoxazolcarboxilato de etilo (isoxadifen-etil - véanse también los compuestos relacionados en el documento WO-A-95/07897), 3,6-dicloro-2-metoxibenzoato de 1-(etoxicarbonil)etilo (lactidiclor), ácido (4-cloro-o-toliloxi)acético (MCPA), ácido 2-(4-cloro-o-toliloxi)propiónico (mecoprop), 1-(2,4-diclorofenil)-4,5-dihidro-5-metil-1H-pirazol-3,5-dicarboxilato de dietilo (mefenpir-dietil - véanse también los compuestos relacionados en el documento WO-A-91/07874), 2-diclorometil-2-metil-1,3-dioxolano (MG-191), 2-propenil-1-oxa-4-azaspiro[4,5]-decano-4-carbodioato (MG-838), anhídrido 1,8-naftálico,  $\alpha$ -(1,3-dioxolan-2-ilmetoximino)fenilacetnitrilo (oxabetrinil), 2,2-dicloro-N-(1,3-dioxolan-2-ilmetil)-N-(2-propenil)acetamida (PPG-1292), 3-dicloroacetil-2,2-dimetiloxazolidina (R-28725), 3-dicloroacetil-2,2,5-trimetiloxazolidina (R-29148), ácido 4-(4-cloro-o-tolil)butírico, ácido 4-(4-clorofenoxi)butírico, ácido difenilmetoxiacético, difenilmetoxiacetato de metilo, difenilmetoxiacetato de etilo, 1-(2-clorofenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-carboxilato de metilo, 1-(2,4-diclorofenil)-5-metil-1H-pirazol-3-carboxilato de etilo, 1-(2,4-diclorofenil)-5-isopropil-1H-pirazol-3-carboxilato de etilo, 1-(2,4-diclorofenil)-5-(1,1-dimetiletil)-1H-pirazol-3-carboxilato de etilo, 1-(2,4-diclorofenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-carboxilato de etilo (véanse también los compuestos relacionados en los documentos EP-A-269806 y EP-A-333131), 5-(2,4-diclorobencil)-2-isoxazolin-3-carboxilato de etilo, 5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxilato de etilo, 5-(4-fluorofenil)-5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxilato de etilo (véanse también los compuestos relacionados en el documento WO-A-91/08202), 5-cloroquinolin-8-oxiacetato de 1,3-dimetilbut-1-ilo, 5-cloroquinolin-8-oxiacetato de 4-aliloxibutilo, 5-cloroquinolin-8-oxiacetato de 1-aliloxiprop-2-ilo, 5-cloroquinoxalin-8-oxiacetato de metilo, 5-cloroquinolin-8-oxiacetato de etilo, 5-cloroquinoxalin-8-oxiacetato de alilo, 5-cloroquinolin-8-oxiacetato de 2-oxoprop-1-ilo, 5-cloroquinolin-8-oximalonato de dietilo, 5-cloroquinoxalin-8-oximalonato de dialilo, 5-cloroquinolin-8-oximalonato de dietilo (véanse también los compuestos relacionados en el documento EP-A-582198), ácido 4-carboxicroman-4-ilacético (AC-304415, véase el documento EP-A-613618), ácido 4-clorofenoxiacético, 3,3'-dimetil-4-metoxibenzofenona, 1-bromo-4-clorometilsulfonilbenceno, 1-[4-(N-2-metoxibenzoilsulfamoil)fenil]-3-metilurea (también conocida como N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida), 1-[4-(N-2-metoxibenzoilsulfamoil)fenil]-3,3-dimetilurea, 1-[4-(N-4,5-dimetilbenzoilsulfamoil)fenil]-3-metilurea, 1-[4-(N-naftilsulfamoil)fenil]-3,3-dimetilurea, N-(2-metoxi-5-metilbenzoil)-4-(ciclopropilaminocarbonil)-bencenosulfonamida,

y/o uno de los siguientes compuestos, definidos por las fórmulas generales,

de la fórmula general (IIa)



o de la fórmula general (IIb)



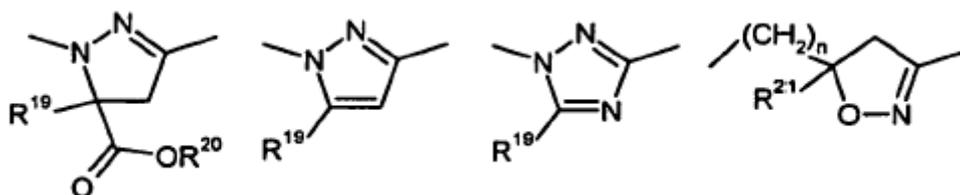
o de la fórmula (IIc)



en las que

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

A<sup>1</sup> representa uno de los grupos heterocíclicos divalentes que se muestran a continuación



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

10 A<sup>2</sup> representa dado el caso alcanodiílo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y/o alcoxicarbonilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y/o (alquenilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo que tiene 1 o 2 átomos de carbono,

R<sup>14</sup> representa hidroxilo, mercapto, amino, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o di(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino,

R<sup>15</sup> representa hidroxilo, mercapto, amino, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>, alquenilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, (alquenilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o di(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino,

15 R<sup>16</sup> representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> en cada caso dado el caso sustituido con flúor, cloro y/o bromo,

R<sup>17</sup> representa hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> o alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, dioxolanilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, furilo, furilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tienilo, tiazolilo, piperidinilo en cada caso dado el caso sustituidos con flúor, cloro y/o bromo, o fenilo dado el caso sustituido con flúor, cloro y/o bromo o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

20 R<sup>18</sup> representa hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> o alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, dioxolanilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, furilo, furilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tienilo, tiazolilo, piperidinilo en cada caso dado el caso sustituidos con flúor, cloro y/o bromo, o fenilo dado el caso sustituido con flúor, cloro y/o bromo o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

25 R<sup>17</sup> y R<sup>18</sup> también juntos representan alcanodiílo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> u oxaalcanodiílo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, cada uno de los cuales está dado el caso sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, fenilo, furilo, un anillo benceno condensado o por dos sustituyentes que, junto con el átomo de C al que están unidos, forman un carbociclo de 5 o 6 miembros,

R<sup>19</sup> representa hidrógeno, ciano, halógeno, o representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> o fenilo en cada caso dado el caso sustituidos con flúor, cloro y/o bromo,

30 R<sup>20</sup> representa hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> o tri-(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)sililo dado el caso sustituidos con hidroxilo, ciano, halógeno o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

R<sup>21</sup> representa hidrógeno, ciano, halógeno, o representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> o fenilo en cada caso dado el caso sustituidos con flúor, cloro y/o bromo,

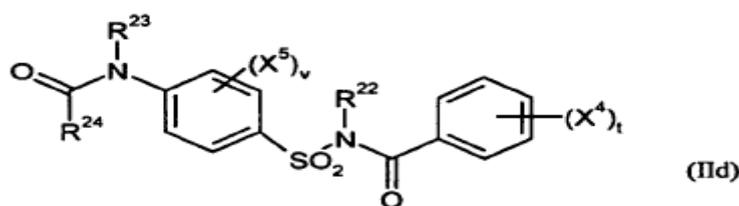
X<sup>1</sup> representa nitro, ciano, halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

5 X<sup>2</sup> representa hidrógeno, ciano, nitro, halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

X<sup>3</sup> representa hidrógeno, ciano, nitro, halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

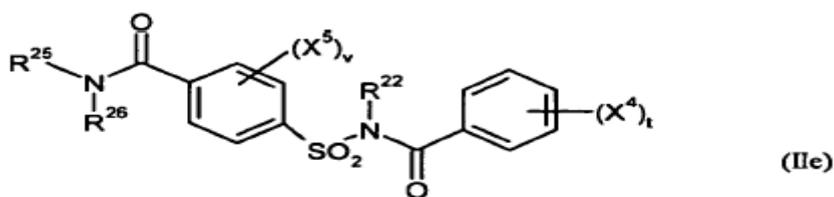
y/o los siguientes compuestos, definidos por las fórmulas generales,

de la fórmula general (IId)



10

o de la fórmula general (Ile)



en la que

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

15 v representa un número 0, 1, 2, 3, 4 o 5,

R<sup>22</sup> representa hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

R<sup>23</sup> representa hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

20 R<sup>24</sup> representa hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o di(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino en cada caso dado el caso sustituidos con ciano, halógeno o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquiloxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquiltio C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> o cicloalquilamino C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> en cada caso dado el caso sustituidos con ciano, halógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

R<sup>25</sup> representa hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dado el caso sustituido con ciano, hidroxilo, halógeno o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquenilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> o alquinilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> en cada caso dado el caso sustituidos con ciano o halógeno, o cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> dado el caso sustituidos con ciano, halógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

25 R<sup>26</sup> representa hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dado el caso sustituido con ciano, hidroxilo, halógeno o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquenilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> o alquinilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> en cada caso dado el caso sustituidos con ciano o halógeno, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> dado el caso sustituido con ciano, halógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o fenilo dado el caso sustituido con nitro, ciano, halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o junto con R<sup>25</sup> representa alcanoidílo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> u oxalcanoidílo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> en cada caso dado el caso sustituidos con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

30 X<sup>4</sup> representa nitro, ciano, carboxilo, carbamoílo, formilo, sulfamoílo, hidroxilo, amino, halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y

X<sup>5</sup> representa nitro, ciano, carboxilo, carbamoílo, formilo, sulfamoílo, hidroxilo, amino, halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

35 La fórmula (I) proporciona una definición general de los compuestos de acuerdo con la invención. Los sustituyentes o intervalos preferentes de los radicales que se enumeran en las fórmulas que se proporcionan anteriormente se ilustran a continuación:

Las definiciones o ilustraciones de radicales generales o preferentes que se dan anteriormente pueden combinarse entre sí según se desee, es decir que incluye combinaciones entre intervalos respectivos e intervalos preferentes. Se aplican tanto a los productos finales como, de forma correspondiente, a los precursores y los productos intermedios.

- 5 De acuerdo con la invención se otorga preferencia a los compuestos de la fórmula (I) que contienen una combinación de los significados que se ofrecen anteriormente como preferentes.

Los radicales hidrocarburo saturados o insaturados, tales como alquilo, alcanodiilo o alquenilo, en cada caso pueden ser de cadena lineal o ramificada siempre que esto sea posible, incluida la combinación con heteroátomos, tales como, por ejemplo, en alcoxi.

- 10 A no ser que se indique lo contrario, los radicales dado el caso sustituidos pueden estar monosustituidos o polisustituidos, donde en el caso de polisustitución los sustituyentes pueden ser idénticos o diferentes.

Además de los compuestos que se mencionan en los ejemplos de preparación, puede hacerse una mención a los siguientes compuestos de la fórmula (I-1-a):

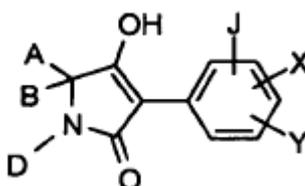
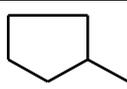
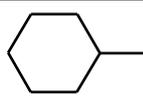
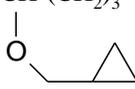
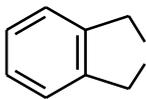
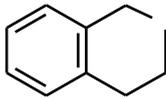


Tabla 1: J = 2 -  ; X = H; Y = H.

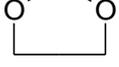
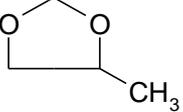
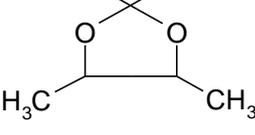
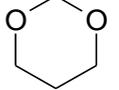
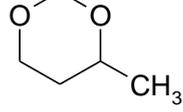
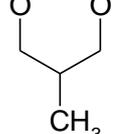
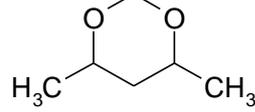
A	B	D
CH <sub>3</sub>	H	H
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H
s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>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

Tabla 1: J = 2 -  ; X = H; Y = H.		
A	B	D
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	H
s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	H
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	H
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H
	CH <sub>3</sub>	H
	CH <sub>3</sub>	H
	CH <sub>3</sub>	H
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	H
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	H
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	H
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -	H
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -	H
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	H
	-CH <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	H
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -S-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	H
	-CH <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	H
	-CH <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	H
	-CH <sub>2</sub> -CHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	H
	-CH <sub>2</sub> -CHOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	H
	-CH <sub>2</sub> -CHOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	H
	-CH <sub>2</sub> -CHO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	H
	-CH <sub>2</sub> -CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> - 	H

(continuación)

Tabla 1: J = 2 -  ; X = H; Y = H.		
A	B	D
	$-(CH_2)_2-CHCH_3-(CH_2)_2-$	H
	$-(CH_2)_2-CHC_2H_5-(CH_2)_2-$	H
	$-(CH_2)_2-CHC_3H_7-(CH_2)_2-$	H
	$-(CH_2)_2-CHI-C_3H_7-(CH_2)_2-$	H
	$-(CH_2)_2-CHOCH_3-(CH_2)_2-$	H
	$-(CH_2)_2-CHOC_2H_5-(CH_2)_2-$	H
	$-(CH_2)_2-CHOC_3H_7-(CH_2)_2-$	H
	$-(CH_2)_2-CHO-i-C_3H_7-(CH_2)_2-$	H
	$-(CH_2)_2-C(CH_3)_2-(CH_2)_2-$	H
	$-CH_2-(CHCH_3)_2-(CH_2)_2-$	H
	$\begin{array}{c} -CH_2-CH-(CH_2)_2-CH- \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad CH_2 \end{array}$	H
	$\begin{array}{c} -CH_2-CH-CH-CH_2- \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad (CH_2)_4 \end{array}$	H
	$\begin{array}{c} -CH_2-CH-CH-(CH_2)_2- \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad (CH_2)_3 \end{array}$	H
		H
		H

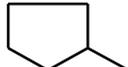
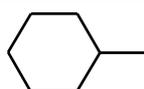
(continuación)

Tabla 1: J = 2 -  ; X = H; Y = H.		
A	B	D
	$-(\text{CH}_2)_2$  $(\text{CH}_2)_2-$ 	H
	$-(\text{CH}_2)_2$  $(\text{CH}_2)_2-$ 	H
	$-(\text{CH}_2)_2$  $(\text{CH}_2)_2-$ 	H
	$-(\text{CH}_2)_2$  $(\text{CH}_2)_2-$ 	H
	$-(\text{CH}_2)_2$  $(\text{CH}_2)_2-$ 	H
	$-(\text{CH}_2)_2$  $(\text{CH}_2)_2-$ 	H
	$-(\text{CH}_2)_2$  $(\text{CH}_2)_2-$ 	H

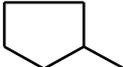
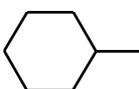
(continuación)

Tabla 1: J = 2 -  ; X = H; Y = H.		
A	B	D
	$  \begin{array}{c}  \text{-(CH}_2\text{)}_2 \quad \text{(CH}_2\text{)}_2\text{-} \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{O} \quad \text{O} \\    \quad   \\  \text{C} \quad \text{C} \\    \quad   \\  \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3  \end{array}  $	H
	$  \begin{array}{c}  \text{-(CH}_2\text{)}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{(CH}_2\text{)}_3\text{-} \\    \\  \text{H} \\    \\  \text{CH}_2\text{OCH}_3  \end{array}  $	H
	$  \begin{array}{c}  \text{-(CH}_2\text{)}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{(CH}_2\text{)}_3\text{-} \\    \\  \text{H} \\    \\  \text{(CH}_2\text{)}_2\text{OCH}_3  \end{array}  $	H
	$  \begin{array}{c}  \text{-(CH}_2\text{)}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{(CH}_2\text{)}_2\text{-} \\    \\  \text{H} \\    \\  \text{CH}_2\text{OCH}_3  \end{array}  $	H
	$  \begin{array}{c}  \text{-(CH}_2\text{)}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{(CH}_2\text{)}_2\text{-} \\    \\  \text{H} \\    \\  \text{(CH}_2\text{)}_2\text{OCH}_3  \end{array}  $	H
	$  \begin{array}{c}  \text{-(CH}_2\text{)}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{(CH}_2\text{)}_3\text{-} \\    \\  \text{H} \\    \\  \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3  \end{array}  $	H
	$  \begin{array}{c}  \text{-(CH}_2\text{)}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{(CH}_2\text{)}_3\text{-} \\    \\  \text{H} \\    \\  \text{(CH}_2\text{)}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3  \end{array}  $	H
	$  \begin{array}{c}  \text{-(CH}_2\text{)}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{(CH}_2\text{)}_2\text{-} \\    \\  \text{H} \\    \\  \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3  \end{array}  $	H
	$  \begin{array}{c}  \text{-(CH}_2\text{)}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{(CH}_2\text{)}_2\text{-} \\    \\  \text{H} \\    \\  \text{(CH}_2\text{)}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3  \end{array}  $	H

(continuación)

Tabla 1: J = 2 -  ; X = H; Y = 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
	$-CH_2-CH(OCH_3)-CH_2-$	H
	$-CH_2-CH=CH-CH_2-$	H
	$-CH_2-\overset{O}{\underset{ }{C}}H-CH-CH_2-$	H
	$-CH_2-S-CH_2-$	H
	$-CH_2-S-(CH_2)_2-$	H
	$-(CH_2)_2-S-CH_2-$	H
	$-CH_2-CH-\underset{\text{(CH}_2\text{)}_3}{\text{---}}-CH-$	H
H	$CH_3$	H
H	$C_2H_5$	H
H	$C_3H_7$	H
H	$i-C_3H_7$	H
H		H
H		H
H		H
$CH_3$	$CH_3$	H
$CH_3$	$C_2H_5$	H
$CH_3$	$C_3H_7$	H

(continuación)

Tabla 1: J = 2 -  ; X = H; Y = H.		
A	D	B
CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H
CH <sub>3</sub>		H
CH <sub>3</sub>		H
CH <sub>3</sub>		H
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H

**Tabla 2:** A, B y D tal como se refleja en la Tabla 1

J = 2 -  ; X = 4-CH<sub>3</sub>; Y = H

**Tabla 3:** A, B y D tal como se refleja en la Tabla 1

5 J = 2 -  ; X = 6-CH<sub>3</sub>; Y = H.

**Tabla 4:** A, B y D tal como se refleja en la Tabla 1

J = 2 -  ; X = 6-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; Y = H.

**Tabla 5:** A, B y D tal como se refleja en la Tabla 1

X = 2-CH<sub>3</sub>; Y = H; J = 5 -  ;

10 **Tabla 6:** A, B y D tal como se refleja en la Tabla 1

X = 2-CH<sub>3</sub>; Y = 4-CH<sub>3</sub>; J = 5 -  ;

**Tabla 7:** A, B y D tal como se refleja en la Tabla 1

J = 2 -  ; X = 4-CH<sub>3</sub>; Y = 6-CH<sub>3</sub>.

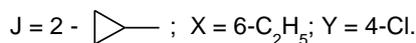
**Tabla 8:** A, B y D tal como se refleja en la Tabla 1

15 J = 2 -  ; X = 6-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; Y = 4-CH<sub>3</sub>.

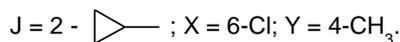
**Tabla 9:** A, B y D tal como se refleja en la Tabla 1

J = 2 -  ; X = 6-CH<sub>3</sub>; Y = 4-Cl.

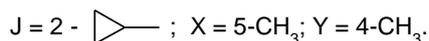
**Tabla 10:** A, B y D tal como se refleja en la Tabla 1



**Tabla 11:** A, B y D tal como se refleja en la Tabla 1



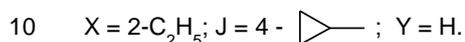
5 **Tabla 12:** A, B y D tal como se refleja en la Tabla 1



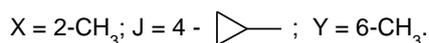
**Tabla 13:** A, B y D tal como se refleja en la Tabla 1



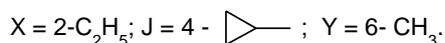
**Tabla 14:** A, B y D tal como se refleja en la Tabla 1



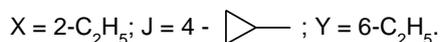
**Tabla 15:** A, B y D tal como se refleja en la Tabla 1



**Tabla 16:** A, B y D tal como se refleja en la Tabla 1



15 **Tabla 17:** A, B y D tal como se refleja en la Tabla 1



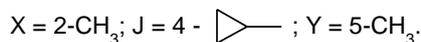
**Tabla 18:** A, B y D tal como se refleja en la Tabla 1



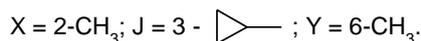
**Tabla 19:** A, B y D tal como se refleja en la Tabla 1



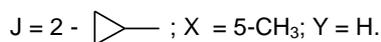
**Tabla 20:** A, B y D tal como se refleja en la Tabla 1



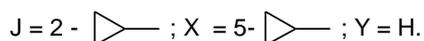
**Tabla 21:** A, B y D tal como se refleja en la Tabla 1



25 **Tabla 22:** A, B y D tal como se refleja en la Tabla 1



**Tabla 22a:** A y B tal como se refleja en la Tabla 1



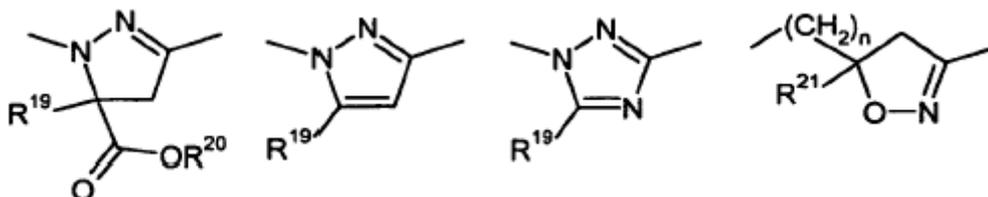
Las definiciones preferentes de los grupos que se enumeran anteriormente relativas a los compuestos que mejoran la

tolerancia de las plantas de cultivo ("protectores selectivos contra herbicidas") de las fórmulas (IIa), (IIb), (IIc), (IId) y (IIe) se definen más adelante.

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

A<sup>1</sup> preferentemente representa uno de los grupos heterocíclicos divalentes que se muestran a continuación

5



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

A<sup>2</sup> preferentemente representa metileno o etileno en cada caso dado el caso sustituidos con metilo, etilo, metoxicarbonilo o etoxicarbonilo.

10 R<sup>14</sup> preferentemente representa hidroxilo, mercapto, amino, metoxi, etoxi, n o i-propoxi, n, i, s o t-butoxi, 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.

15 R<sup>15</sup> preferentemente representa hidroxilo, mercapto, amino, metoxi, etoxi, n o i-propoxi, n, i, s o t-butoxi, 1-metilhexiloxi, aliloxi, 1-aliloximetiletoxi, 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.

R<sup>16</sup> preferentemente representa en cada caso metileno, etileno o n o i-propilo dado el caso sustituidos con flúor, cloro y/o bromo.

20 R<sup>17</sup> 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 en cada caso dado el caso sustituidos con flúor y/o cloro, o fenilo dado el caso sustituido con flúor, cloro, metilo, etilo, n o i-propilo, n, i, s o t-butilo.

25 R<sup>18</sup> 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 en cada caso dado el caso sustituidos con flúor y/o cloro, o fenilo dado el caso sustituido con flúor, cloro, metilo, etilo, n o i-propilo, n, i, s o t-butilo, o junto con R<sup>17</sup> representa uno de los radicales -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- y -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- que están dado el caso sustituidos por metilo, etilo, furilo, fenilo, un anillo benceno condensado o por dos sustituyentes que, junto con el átomo de C al que están unidos, forman un carbociclo de 5 o 6 miembros.

30 R<sup>19</sup> preferentemente representa hidrógeno, ciano, flúor, cloro, bromo, o representa metilo, etilo, n o i-propilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo o fenilo en cada caso dado el caso sustituidos con flúor, cloro y/o bromo.

R<sup>20</sup> preferentemente representa hidrógeno, metilo, etilo, n o i-propilo, n, i, s o t-butilo dado el caso sustituidos con hidroxilo, ciano, flúor, cloro, metoxi, etoxi, n o i-propoxi.

35 R<sup>21</sup> preferentemente representa hidrógeno, ciano, flúor, cloro, bromo, o representa metilo, etilo, n o i-propilo, n, i, s o t-butilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo o fenilo en cada caso dado el caso sustituidos con flúor, cloro y/o bromo.

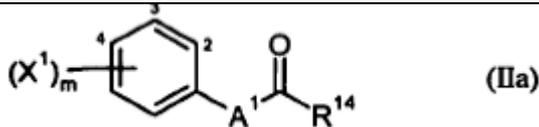
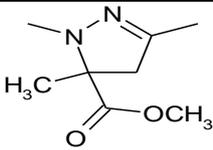
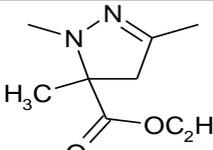
X<sup>1</sup> preferentemente representa nitro, ciano, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n o i-propilo, n, i, s o t-butilo, difluorometilo, diclorometilo, trifluorometilo, triclorometilo, clorodifluorometilo, fluorodiclorometilo, metoxi, etoxi, n o i-propoxi, difluorometoxi o trifluorometoxi.

40 X<sup>2</sup> 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, metoxi, etoxi, n o i-propoxi, difluorometoxi o trifluorometoxi.

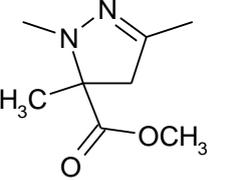
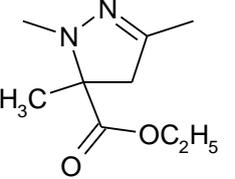
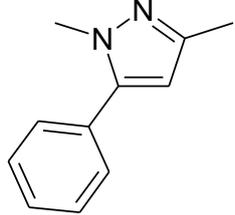
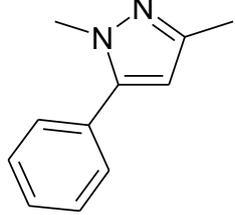
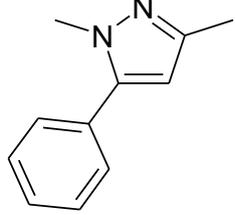
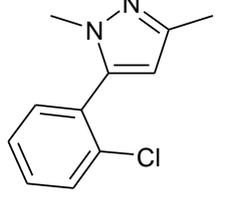
45 X<sup>3</sup> preferentemente representa hidrógeno, nitro, ciano, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n o i-propilo, n, i, s o t-butilo, difluorometilo, diclorometilo, trifluorometilo, triclorometilo, clorodifluorometilo, fluorodiclorometilo, metoxi, etoxi, n o i-propoxi, difluorometoxi o trifluorometoxi.

- t preferentemente representa los números 0, 1, 2, 3 o 4.
- v preferentemente representa los números 0, 1, 2 o 3.
- R<sup>22</sup> preferentemente representa hidrógeno, metilo, etilo, n o i-propilo.
- R<sup>23</sup> preferentemente representa hidrógeno, metilo, etilo, n o i-propilo.
- 5 R<sup>24</sup> preferentemente representa hidrógeno, metilo, etilo, n o i-propilo, n, i, s o t-butilo, metoxi, etoxi, n o i-propoxi, n, i, s o t-butoxi, 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 en cada caso dado el caso sustituidos con ciano, flúor, cloro, metoxi-, etoxi, n o i-propoxi, o ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclopropiloxi, ciclobutiloxi, ciclopentiloxi, ciclohexiloxi, ciclopropiltio, ciclobutiltio, ciclopentiltio, ciclohexiltio, ciclopropilamino, ciclobutilamino, ciclopentilamino o ciclohexilamino en cada caso dado el caso sustituidos con ciano, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n o i-propilo.
- 10 R<sup>25</sup> preferentemente representa hidrógeno, metilo, etilo, n o i-propilo, n, i o s-butilo en cada caso dado el caso sustituidos con ciano, hidroxilo, flúor, cloro, metoxi, etoxi, n o i-propoxi, propenilo, butenilo, propinilo o butinilo en cada caso dado el caso sustituidos con ciano, flúor, cloro o bromo, o metilo, etilo, n o i-propil sustituido ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo en cada caso dado el caso sustituidos con ciano, flúor, cloro, bromo.
- 15 R<sup>26</sup> preferentemente representa hidrógeno, metilo, etilo, n o i-propilo, n, i o s-butilo en cada caso dado el caso sustituidos con ciano, hidroxilo, flúor, cloro, metoxi, etoxi, n o i-propoxi, propenilo, butenilo, propinilo o butinilo en cada caso dado el caso sustituidos con ciano, flúor, cloro o bromo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo en cada caso dado el caso sustituidos con ciano, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n o i-propilo, o fenilo dado el caso sustituido con nitro, ciano, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n o i-propilo, n, i, s o t-butilo, trifluorometilo, metoxi, etoxi, n o i-propoxi, difluorometoxi o trifluorometoxi, o junto con R<sup>25</sup> representa butan-1,4-diílo (trimetileno), pentan-1,5-diílo, 1-oxabutan-1,4-diílo o 3-oxapentan-1,5-diílo en cada caso dado el caso sustituidos con metilo o etilo.
- 20 X<sup>4</sup> 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, metoxi, etoxi, n o i-propoxi, difluorometoxi o trifluorometoxi.
- 25 X<sup>5</sup> 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, metoxi, etoxi, n o i-propoxi, difluorometoxi o trifluorometoxi.
- 30 Los ejemplos de los compuestos de la fórmula (IIa) que se prefieren de forma muy particular como protectores selectivos contra herbicidas de acuerdo con la invención se enumeran en la tabla siguiente.

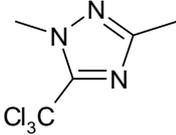
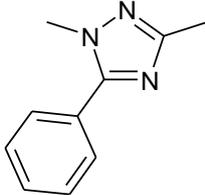
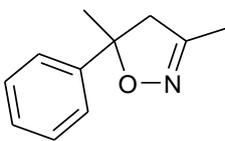
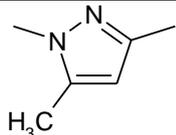
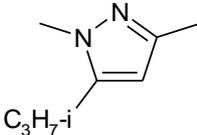
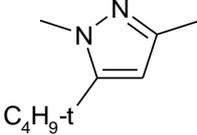
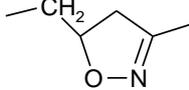
Tabla Ejemplos de los compuestos de la fórmula (IIa)

			
N.º de Ej.	(Posiciones) (X¹) <sub>m</sub>	A¹	R <sup>14</sup>
Ila-1	(2) Cl, (4) Cl		OCH <sub>3</sub>
Ila-2	(2) Cl, (4) Cl		OCH <sub>3</sub>

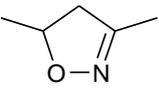
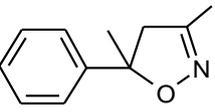
(continuación)

N.º de Ej.	(Posiciones) (X <sup>1</sup> ) <sub>m</sub>	A <sup>1</sup>	R <sup>14</sup>
IIa-3	(2) Cl, (4) Cl		OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
IIa-4	(2) Cl, (4) Cl		OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
IIa-5	(2) Cl		OCH <sub>3</sub>
IIa-6	(2) Cl, (4) Cl		OCH <sub>3</sub>
IIa-7	(2) F		OCH <sub>3</sub>
IIa-8	(2) F		OCH <sub>3</sub>

(continuación)

N.º de Ej.	(Posiciones) (X <sup>1</sup> ) <sub>m</sub>	A <sup>1</sup>	R <sup>14</sup>
Ila-9	(2) Cl, (4) Cl		OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Ila-10	(2) Cl, (4) CF <sub>3</sub>		OCH <sub>3</sub>
Ila-11	(2) Cl		OCH <sub>3</sub>
Ila-12	-		OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Ila-13	(2) Cl, (4) Cl		OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Ila-14	(2) Cl, (4) Cl		OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Ila-15	(2) Cl, (4) Cl		OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Ila-16	(2) Cl, (4) Cl		OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

(continuación)

N.º de Ej.	(Posiciones) (X <sup>1</sup> ) <sub>m</sub>	A <sup>1</sup>	R <sup>14</sup>
Ila-17	(2) Cl, (4) Cl		OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Ila-18	-		OH

5

10 Ejemplos de los compuestos de la fórmula (IIb) que se prefieren de forma muy particular como protectores selectivos contra herbicidas de acuerdo con la invención se enumeran en la tabla siguiente.

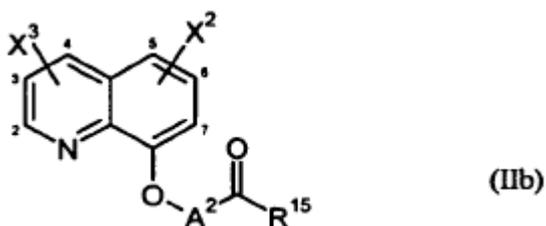


Tabla Ejemplos de los compuestos de la fórmula (IIb)

N.º de Ej.	(Posición) X <sup>2</sup>	(Posición) X <sup>3</sup>	A <sup>2</sup>	R <sup>15</sup>
IIb-1	(5) Cl	-	CH <sub>2</sub>	OH
IIb-2	(5) Cl	-	CH <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>
IIb-3	(5) Cl	-	CH <sub>2</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
IIb-4	(5) Cl	-	CH <sub>2</sub>	OC <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>
IIb-5	(5) Cl	-	CH <sub>2</sub>	OC <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub>
IIb-6	(5) Cl	-	CH <sub>2</sub>	OC <sub>4</sub> H <sub>9-n</sub>
IIb-7	(5) Cl	-	CH <sub>2</sub>	OCH(CH <sub>3</sub> )C <sub>5</sub> H <sub>11-n</sub>
IIb-8	(5) Cl	(2) F	CH <sub>2</sub>	OH
IIb-9	(5) Cl	(2) Cl	CH <sub>2</sub>	OH
IIb-10	(5) Cl	-	CH <sub>2</sub>	OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>
IIb-11	(5) Cl	-	CH <sub>2</sub>	OC <sub>4</sub> H <sub>9-i</sub>

(continuación)

N.º de Ej.	(Posición) X <sup>2</sup>	(Posición) X <sup>3</sup>	A <sup>2</sup>	R <sup>15</sup>
IIb-12	(5) Cl	-	CH <sub>2</sub>	
IIb-13	(5) Cl	-		OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>
IIb-14	(5) Cl	-		OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
IIb-15	(5) Cl	-		OCH <sub>3</sub>

5 Ejemplos de los compuestos de la fórmula (IIc) que se prefieren de forma muy particular como protectores selectivos contra herbicidas de acuerdo con la invención se enumeran en la tabla siguiente.

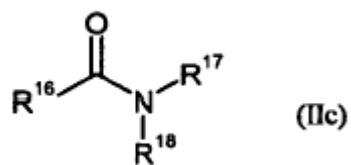
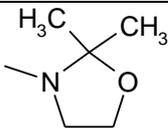
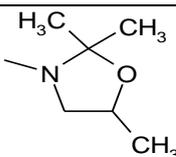
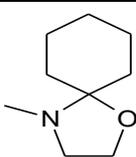
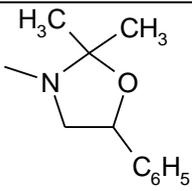
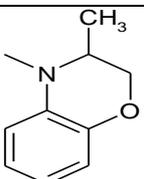
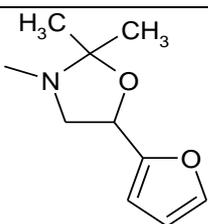
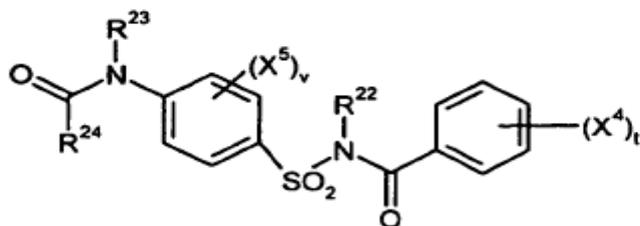


Tabla Ejemplos de los compuestos de la fórmula (IIc)

N.º de Ej.	R <sup>16</sup>	N(R <sup>17</sup> ,R <sup>18</sup> )
IIc-1	CHCl <sub>2</sub>	N(CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
IIc-2	CHCl <sub>2</sub>	
IIc-3	CHCl <sub>2</sub>	
IIc-4	CHCl <sub>2</sub>	
IIc-5	CHCl <sub>2</sub>	
IIc-6	CHCl <sub>2</sub>	
IIc-7	CHCl <sub>2</sub>	

Ejemplos de los compuestos de la fórmula (II d) que se prefieren de forma muy particular como protectores selectivos contra herbicidas de acuerdo con la invención se enumeran en la tabla siguiente.



(II d)

Tabla Ejemplos de los compuestos de la fórmula (IId)

N.º de Ej.	R <sup>22</sup>	R <sup>23</sup>	R <sup>24</sup>	(Posiciones) (X <sup>4</sup> ) <sub>t</sub>	(Posiciones) (X <sup>5</sup> ) <sub>v</sub>
IId-1	H	H	CH <sub>3</sub>	(2) OCH <sub>3</sub>	-
IId-2	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(2) OCH <sub>3</sub>	-
IId-3	H	H	C <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	(2) OCH <sub>3</sub>	-
IId-4	H	H	C <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub>	(2) OCH <sub>3</sub>	-
IId-5	H	H		(2) OCH <sub>3</sub>	-
IId-6	H	H	CH <sub>3</sub>	(2) OCH <sub>3</sub> (5) CH <sub>3</sub>	-
IId-7	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(2) OCH <sub>3</sub> (5) CH <sub>3</sub>	-
IId-8	H	H	C <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	(2) OCH <sub>3</sub> (5) CH <sub>3</sub>	-
IId-9	H	H	C <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub>	(2) OCH <sub>3</sub> (5) CH <sub>3</sub>	-
IId-10	H	H		(2) OCH <sub>3</sub> (5) CH <sub>3</sub>	-
IId-11	H	H	OCH <sub>3</sub>	(2) OCH <sub>3</sub> (5) CH <sub>3</sub>	-
IId-12	H	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(2) OCH <sub>3</sub> (5) CH <sub>3</sub>	-
IId-13	H	H	OC <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub>	(2) OCH <sub>3</sub> (5) CH <sub>3</sub>	-
IId-14	H	H	SCH <sub>3</sub>	(2) OCH <sub>3</sub> (5) CH <sub>3</sub>	-
IId-15	H	H	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(2) OCH <sub>3</sub> (5) CH <sub>3</sub>	-

(continuación)

N.º de Ej.	R <sup>22</sup>	R <sup>23</sup>	R <sup>24</sup>	(Posiciones) (X <sup>4</sup> ) <sub>t</sub>	(Posiciones) (X <sup>5</sup> ) <sub>v</sub>
Ild-16	H	H	SC <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub>	(2) OCH <sub>3</sub> (5) CH <sub>3</sub>	-
Ild-17	H	H	NHCH <sub>3</sub>	(2) OCH <sub>3</sub> (5) CH <sub>3</sub>	-
Ild-18	H	H	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(2) OCH <sub>3</sub> (5) CH <sub>3</sub>	-
Ild-19	H	H	NHC <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub>	(2) OCH <sub>3</sub> (5) CH <sub>3</sub>	-
Ild-20	H	H		(2) OCH <sub>3</sub> (5) CH <sub>3</sub>	-
Ild-21	H	H	NHCH <sub>3</sub>	(2) OCH <sub>3</sub>	-
Ild-22	H	H	NHC <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub>	(2) OCH <sub>3</sub>	-
Ild-23	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(2) OCH <sub>3</sub>	-
Ild-24	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(3) CH <sub>3</sub> (4) CH <sub>3</sub>	-
Ild-25	H	H	CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub>	(2) OCH <sub>3</sub>	-

Ejemplos de los compuestos de la fórmula (IIe) que se prefieren de forma muy particular como protectores selectivos contra herbicidas de acuerdo con la invención se enumeran en la tabla siguiente.

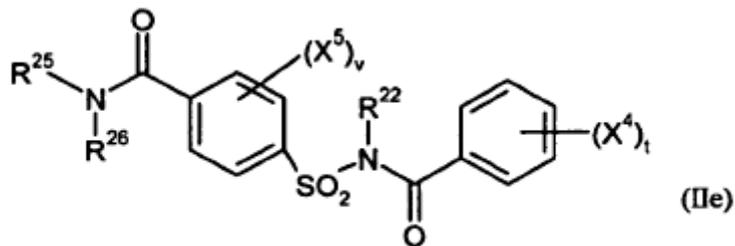


Tabla Ejemplos de los compuestos de la fórmula (Ile)

N.º de Ej.	R <sup>22</sup>	R <sup>25</sup>	R <sup>26</sup>	(Posiciones) (X <sup>4</sup> ) <sub>t</sub>	(Posiciones) (X <sup>5</sup> ) <sub>v</sub>
Ile-1	H	H	CH <sub>3</sub>	(2) OCH <sub>3</sub>	-
Ile-2	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(2) OCH <sub>3</sub>	-
Ile-3	H	H	C <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	(2) OCH <sub>3</sub>	-
Ile-4	H	H	C <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub>	(2) OCH <sub>3</sub>	-
Ile-5	H	H		(2) OCH <sub>3</sub>	-
Ile-6	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(2) OCH <sub>3</sub>	-
Ile-7	H	H	CH <sub>3</sub>	(2) OCH <sub>3</sub> (5) CH <sub>3</sub>	-
Ile-8	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(2) OCH <sub>3</sub> (5) CH <sub>3</sub>	-
Ile-9	H	H	C <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	(2) OCH <sub>3</sub> (5) CH <sub>3</sub>	-
Ile-10	H	H	C <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub>	(2) OCH <sub>3</sub> (5) CH <sub>3</sub>	-
Ile-11	H	H		(2) OCH <sub>3</sub> (5) CH <sub>3</sub>	-
Ile-12	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(2) OCH <sub>3</sub> (5) CH <sub>3</sub>	-

5 Se prefieren como compuestos que mejoran la tolerancia de plantas de cultivo [componente (b')] cloquintocet-metil, fenclorazol-etil, isoxadifen-etil, mefenpir-dietil, furilazol, fenclorim, cumyluron, dymron, dimepiperato y los compuestos Ile-5 y Ile-11, destacando en especial cloquintocet-metil y mefenpir-dietil.

Los compuestos de la fórmula general (IIa) a usar como protectores selectivos de acuerdo con la invención son conocidos y/o pueden prepararse por procedimientos conocidos per se (véase los documentos WO-A-91/07874, WO-A-95/07897).

10 Los compuestos de la fórmula general (IIb) a usar como protectores selectivos de acuerdo con la invención son conocidos y/o pueden prepararse por procedimientos conocidos per se (véase el documento EP-A-191736).

Los compuestos de la fórmula general (IIc) a usar como protectores selectivos de acuerdo con la invención son conocidos y/o pueden prepararse por procedimientos conocidos per se (véase los documentos DE-A-2218097, DE-A-2350547).

15 Los compuestos de la fórmula general (IId) a usar como protectores selectivos de acuerdo con la invención son conocidos y/o pueden prepararse por procedimientos conocidos per se (véase los documentos DE-A-19621522/US-A-6235680).

Los compuestos de la fórmula general (Ile) a usar como protectores selectivos de acuerdo con la invención son conocidos y pueden prepararse por procedimientos conocidos per se (véase los documentos WO-A-99/66795/US-A-

6251827).

Ejemplos de las combinaciones de herbicidas selectivos de acuerdo con la invención que comprende en cada caso un principio activo de la fórmula (I) y uno de los protectores selectivos definidos anteriormente se enumeran en la tabla siguiente.

5

**Tabla** Ejemplos de las combinaciones de acuerdo con la invención

Principios activos de la fórmula (I)	Protectores selectivos
I-1	cloquintocet-mexil
I-1	fenclozorol-etil
I-1	isoxadifen-etil
I-1	mefenpir-dietil
I-1	furilazol
I-1	fencloirim
I-1	cumyluron
I-1	daimuron/dymron
I-1	dimepiperato
I-1	Ile-11
I-1	Ile-5

Ahora se ha encontrado sorprendentemente que las combinaciones de principios activos de cetoenoles cíclicos sustituidos con cicloalquilfenilos de la fórmula general (I) definidos anteriormente y los protectores selectivos (antídotos) a partir del grupo (b') que se menciona anteriormente combinan una muy buena tolerancia de las plantas con una actividad herbicida particularmente alta y puede usarse en diversos cultivos, en particular en cereales (especialmente trigo), pero también en soja, patatas, maíz y arroz, para el control selectivo de malas hierbas.

En este contexto se considera sorprendente que, a partir de una multiplicidad de protectores selectivos o antídotos conocidos capaces de actuar de antagonistas del efecto dañino de un herbicida sobre las plantas de cultivo, sean específicamente los compuestos del grupo (b') mencionado anteriormente los que sean adecuados para compensar - casi completamente - el efecto dañino de los cetoenoles cíclicos sustituidos con cicloalquilfenilos sobre las plantas de cultivo, sin que al mismo tiempo tenga ningún efecto adverso crítico sobre la actividad herbicida contra las malas hierbas.

Se puede enfatizar aquí el efecto particularmente ventajoso de las parejas de combinaciones preferentes de forma particular y las más preferentes del grupo (b'), particularmente con respecto al tratamiento suave de las plantas de cereal, tales como trigo, cebada y centeno, por ejemplo, pero también maíz y arroz, como plantas de cultivo.

Ya se han proporcionado descripciones en la bibliografía sobre el efecto de que puede aumentarse la actividad de diversos compuestos mediante la adición de sales de amonio. Las sales en cuestión, sin embargo, son sales con un efecto detergente (por ejemplo el documento WO 95/017817) y/o sales que tienen sustituyentes alquilo y/o arilo relativamente largos, que tienen un efecto permeabilizante o que aumentan la solubilidad del principio activo (por ejemplo los documentos EP-A 0 453 086, EP-A 0 664 081, FR-A 2 600 494, US 4 844 734, US 5 462 912, US 5 538 937, US-A 03/0224939, US-A 05/0009880, US-A 05/0096386). Además, el estado de la técnica describe la actividad sólo para ciertos principios activos y/o ciertas aplicaciones de la composición en cuestión. Todavía en otros casos, son sales de ácidos sulfónicos en las que los ácidos por su parte tienen una acción paralizante sobre los insectos (documento US 2 842 476). Se describe un aumento de la actividad por ejemplo a través del sulfato de amonio para los herbicidas glifosato y fosfotricina (documentos US 6 645 914, EP-A2 0 036 106). Sin embargo, este estado de la técnica ni divulga ni sugiere una actividad correspondiente para los insecticidas.

También, se ha descrito el uso de sulfato de amonio como adyuvante de formulación para ciertos principios activos y aplicaciones (documento WO 92/16108), pero se usa aquí con el fin de estabilizar la formulación, no de aumentar la actividad.

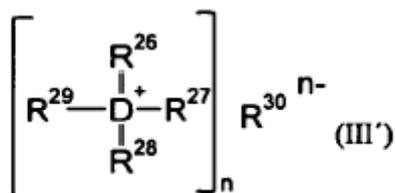
Ahora se ha encontrado, de forma completamente sorprendente, que la actividad de los insecticidas y/o acaricidas y/o herbicidas de la clase de los cetoenoles espirocíclicos sustituidos con cicloalquilfenilo puede aumentarse

5 significativamente a través de la adición de sales de amonio o sales de fosfonio a la solución de uso o a través de la  
 incorporación de estas sales a una formulación que comprende cetoenoles cíclicos sustituidos con cicloalquilfenilos.  
 Por consiguiente es objetivo de la presente invención también el uso de sales de amonio o de sales de fosfonio para  
 aumentar la actividad de las composiciones para la protección de cultivos que comprenden cetoenoles cíclicos  
 10 sustituidos con cicloalquilfenilos activos como insecticidas y/o acaricidas como principio activo. Objetivo de la  
 invención son también composiciones que comprenden cetoenoles cíclicos sustituidos con cicloalquilfenilos activos  
 como insecticidas y sales de amonio o sales de fosfonio que aumentan la actividad, que incluyen específicamente no  
 sólo los principios activos formulados si no también composiciones listas para usar (líquidos en spray). Finalmente  
 es objetivo de la invención el uso de estas composiciones para controlar insectos dañinos y/o acáridos y/o  
 15 vegetación no deseada.

Los compuestos de la fórmula (I) presentan una amplia acción insecticida y/o acaricida y/o herbicida; sin embargo,  
 en casos específicos la actividad y/o tolerancia con los cultivos no es satisfactoria.

15 Los principios activos pueden usarse en las composiciones de acuerdo con la invención en un amplio intervalo de  
 concentración. Aquí, la concentración de los principios activos de la formulación es habitualmente del 0,1-50 % en  
 peso.

Las sales de amonio y las sales de fosfonio que, de acuerdo con la invención, aumentan la actividad de las  
 composiciones para la protección de cultivos que comprenden inhibidores de la biosíntesis de ácidos grasos se  
 definen mediante la fórmula (III')



20 en la que

D representa nitrógeno o fósforo,

D preferentemente representa nitrógeno,

25  $R^{26}$ ,  $R^{27}$ ,  $R^{28}$  y  $R^{29}$  independientemente los unos de los otros representan hidrógeno o alquilo  $C_1-C_8$  en cada caso  
 dado el caso sustituido o alquileno  $C_1-C_8$  monoinsaturado o poliinsaturado, dado el caso  
 sustituido, donde los sustituyentes pueden seleccionarse a partir del grupo constituido por  
 halógeno, nitro y ciano,

$R^{26}$ ,  $R^{27}$ ,  $R^{28}$  y  $R^{29}$  preferentemente independientemente los unos de los otros representan hidrógeno o alquilo  $C_1-$   
 $C_4$  en cada caso dado el caso sustituido, donde los sustituyentes pueden seleccionarse a partir  
 del grupo constituido por halógeno, nitro y ciano,

30  $R^{26}$ ,  $R^{27}$ ,  $R^{28}$  y  $R^{29}$  de forma particularmente preferente independientemente los unos de los otros representan  
 hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, s-butilo o t-butilo,

$R^{26}$ ,  $R^{27}$ ,  $R^{28}$  y  $R^{29}$  de forma muy particularmente preferente representan hidrógeno,

n representa 1, 2, 3 o 4,

n preferentemente representa 1 o 2,

35  $R^{30}$  representa un anión inorgánico u orgánico,

$R^{30}$  preferentemente representa bicarbonato, tetraborato, fluoruro, bromuro, yoduro, cloruro,  
 monohidrogenofosfato, dihidrogenofosfato, hidrogenosulfato, tartrato, sulfato, nitrato, tiosulfato,  
 tiocianato, formiato, lactato, acetato, propionato, butirato, pentanoato u oxalato,

40  $R^{30}$  de forma particularmente preferente representa lactato, sulfato, nitrato, tiosulfato, tiocianato,  
 oxalato o formiato,

$R^{30}$  de forma muy particularmente preferente representa sulfato.

Las combinaciones de principio activo, sal y agente de penetración que son especialmente preferentes de acuerdo  
 con la invención se enumeran en la siguiente tabla. Aquí, "agente de penetración de acuerdo con la prueba" quiere

decir que cada compuesto que actúa como agente de penetración en la prueba de penetración de la cutícula (Baur et al., 1997, *Pesticida Science* 51, 131-152) es adecuado.

Las sales de amonio y las sales de fosfonio de la fórmula (III') pueden usarse en un amplio intervalo de concentración para aumentar la actividad de las composiciones para la protección de cultivos que comprenden cetoenoles. En general, las sales de amonio o las sales de fosfonio se usan en una composición de protección de cosechas lista para usar en una concentración de 0,5 a 80 mmol/l, preferentemente de 0,75 a 37,5 mmol/l, de forma particularmente preferente de 1,5 a 25 mmol/l. En el caso de un producto formulado, la concentración de la sal de amonio y/o sal de fosfonio en la formulación se elige de forma que esté dentro de estos intervalos generales, preferentes o muy preferentes reseñados después de que la formulación se haya diluido hasta la concentración de principio activo deseada. La concentración de la sal en la formulación aquí es habitualmente de 1-50 % en peso.

En una realización preferente de la invención, la actividad se aumenta añadiendo a las composiciones para la protección de cultivos no sólo una sal de amonio y/o una sal de fosfonio si no también, además, un agente de penetración. Se considera totalmente sorprendente que incluso en estos casos se observe un aumento de actividad incluso mayor. La presente invención por lo tanto del mismo modo proporciona el uso de una combinación de agente de penetración y sales de amonio y/o sales de fosfonio para aumentar la actividad de composiciones para la protección de cultivos que comprenden cetoenoles cíclicos sustituidos con cicloalquilfenilos activos como insecticidas como principio activo. La invención del mismo modo proporciona composiciones que comprenden cetoenoles cíclicos sustituidos con cicloalquilfenilos activos como insecticidas, agentes favorecedores de la penetración y sales de amonio y/o sales de fosfonio, que incluyen de forma específica no solo los principios activos formulados si no también composiciones listas para usar (líquidos en spray). La invención además proporciona, finalmente, el uso de estas composiciones para controlar insectos dañinos.

Los agentes favorecedores de la penetración adecuados en el presente contexto incluyen todas aquellas sustancias que se usan habitualmente para potenciar la penetración de los principios activos como fitosanitarios en las plantas. Los agentes favorecedores de la penetración se definen en este contexto por su capacidad de penetrar desde el líquido en spray acuoso y/o desde el recubrimiento en spray a la cutícula de la planta y así aumentar la motilidad de los principios activos en la cutícula. El procedimiento que se describe en la bibliografía (Baur et al., 1997, *Pesticida Science* 51, 131-152) puede usarse para determinar esta propiedad.

Los agentes favorecedores de la penetración adecuados son, por ejemplo, alcoxilatos de alcanoles. Los agentes favorecedores de la penetración de acuerdo con la invención son los alcoxilatos de alcanoles de la fórmula (IV')



en la que

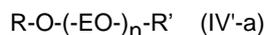
R representa alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene 4 a 20 átomos de carbono,

R' representa hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, n-pentilo o n-hexilo,

AO representa un radical óxido de etileno, un radical óxido de propileno, un radical óxido de butileno o representa mezclas de radicales óxido de etileno y óxido de propileno o radicales óxido de butileno y

v representa números de 2 a 30.

Un grupo preferente de agentes favorecedores de la penetración son los alcoxilatos de alcanoles de la fórmula



en la que

R tiene el significado indicado anteriormente,

R' tiene el significado indicado anteriormente,

EO representa -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O- y

n representa números de 2 a 20.

Un grupo preferente adicional de agentes favorecedores de la penetración son los alcoxilatos de alcanoles de la fórmula



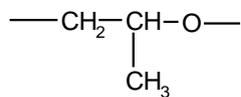
en la que

R tiene el significado indicado anteriormente,

R' tiene el significado indicado anteriormente,

EO representa  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,

PO representa



5 P representa números de 1 a 10 y

q representa números de 1 a 10.

Un grupo preferente adicional de agentes favorecedores de la penetración son los alcoxilatos de alcoholes de la fórmula



10 en la que

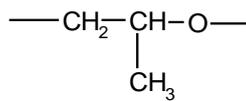
R tiene el significado indicado anteriormente,

R' tiene el significado indicado anteriormente,

EO representa  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,

PO representa

15



r representa números de 1 a 10 y

s representa números de 1 a 10.

Un grupo preferente adicional de agentes favorecedores de la penetración son los alcoxilatos de alcoholes de la fórmula

20  $\text{R-O-(-EO-)}_p\text{-(-BO-)}_q\text{-R'} \quad (\text{IV'-d})$

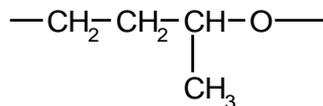
en la que

R y R' tienen los significados indicados anteriormente,

EO representa  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,

BO representa

25



p representa números de 1 a 10 y

q representa números de 1 a 10.

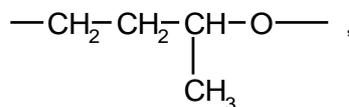
30 Un grupo preferente adicional de agentes favorecedores de la penetración son los alcoxilatos de alcoholes de la fórmula



en la que

R y R' tienen los significados indicados anteriormente,

BO representa

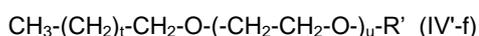


EO representa CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O,

5 r representa números de 1 a 10 y

s representa números de 1 a 10.

Un grupo preferente adicional de agentes favorecedores de la penetración son los alcoxilatos de alcoholes de la fórmula



10 en la que

R' tiene el significado indicado anteriormente,

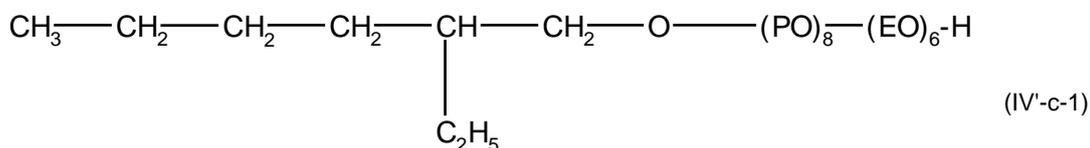
t representa números de 8 a 13

u representa números de 6 a 17.

En las fórmulas anteriores,

15 R preferentemente representa butilo, isobutilo, n-pentilo, isopentilo, neopentilo, n-hexilo, isohexilo, n-octilo, iso-octilo, 2-etilhexilo, nonilo, isononilo, decilo, n-dodecilo, isododecilo, laurilo, miristilo, isotridecilo, trimetilnonilo, palmitilo, stearilo o eicosilo.

Un ejemplo que puede mencionarse de un alcoxilato de alcohol de la fórmula (IV-c) es alcoxilato de 2-etilhexilo de la fórmula

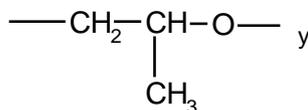


20

en la que

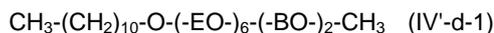
EO representa ---CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O,

PO representa



25 los números 8 y 6 son valores medios.

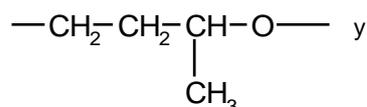
Un ejemplo que puede mencionarse de un alcoxilato de alcohol de la fórmula (IV-d) es la fórmula



en la que

EO representa CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O,

30 BO representa



los números 10, 6 y 2 son valores medios.

Los alcoxilatos de alcoholes de la fórmula (IV'-f) preferentes de forma particular son los compuestos de esta fórmula en la que

5 t representa números de 9 a 12 y

u representa números de 7 a 9.

El alcoxilato de alcohol de la fórmula (IV'-f-1)



en la que

10 t representa el valor medio 10,5 y

u representa el valor medio 8,4

puede mencionarse como que se prefiere de forma muy particular.

15 Las fórmulas anteriores proporcionan una definición general de los alcoxilatos de alcoholes. Estas sustancias son mezclas de sustancias del tipo que se cita con diferentes longitudes de cadena. Los índices por lo tanto tienen valores medios que también pueden desviarse de los números enteros.

Los alcoxilatos de alcoholes de las fórmulas que se citan son conocidos y en algunos casos están disponibles comercialmente o pueden prepararse por procedimientos conocidos (véanse los documentos WO 98/35 553, WO 00/35 278 y EP-A 0 681 865).

20 Los agentes favorecedores de la penetración adecuados también incluyen, por ejemplo, sustancias que promueven la disponibilidad de los compuestos de la fórmula (I) en un recubrimiento en spray. Estos incluyen, por ejemplo, aceites minerales y vegetales. Los aceites adecuados son todos aceites minerales o vegetales - modificados o no - que pueden usarse habitualmente en composiciones de fitosanitarios. Puede mencionarse por ejemplo aceite de girasol, aceite de colza, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de colza, aceite de maíz, aceite de algodón y aceite de soja, o los ésteres de dichos aceites. Se otorga preferencia a aceite de colza, aceite de girasol o sus ésteres metílicos o etílicos.

25 La concentración de agentes favorecedores de la penetración en las composiciones de acuerdo con la invención puede variar en un intervalo amplio. En el caso de una composición formulada para la protección de cosechas, generalmente es de 1 a 95 % en peso, preferentemente de 1 a 55 % en peso, de forma particularmente preferente de 15 a 40 % en peso. En las composiciones listas para usar (líquidos en spray), la concentración está generalmente entre 0,1 y 10 g/l, preferentemente entre 0,5 y 5 g/l.

30 Las composiciones para la protección de cultivos de acuerdo con la invención pueden comprender también otros componentes, por ejemplo, tensioactivos y/o adyuvantes de la dispersión o emulsionantes.

35 Los tensioactivos no iónicos y/o adyuvantes de la dispersión incluyen todas las sustancias de este tipo que pueden usarse habitualmente en las composiciones de fitosanitarios. Como preferentes se pueden mencionar los copolímeros de bloque de polióxido de etileno/polioxido de propileno, los éteres de polietilenglicol de alcoholes de cadena lineal, los productos de reacción de ácidos grasos con óxido de etileno y/o óxido de propileno, además de alcohol de polivinilo, polivinilpirrolidona, copolímeros de alcohol de polivinilo y polivinilpirrolidona y copolímeros de ácido (met)acrílico y ésteres (met)acrílicos, y además etoxilatos de alquilo y etoxilatos de alquilarilo, que dado el caso pueden estar fosfatados y dado el caso pueden neutralizarse con bases, cuyos ejemplos que pueden

40 mencionarse son etoxilatos de sorbitol, y también derivados de polioxialquilenamina.

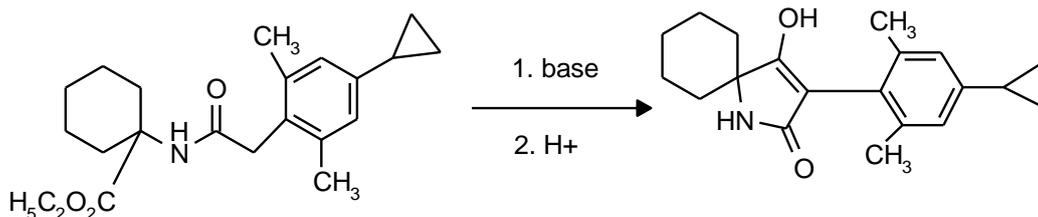
Los tensioactivos aniónicos incluyen todas las sustancias de este tipo que pueden usarse habitualmente en las composiciones de fitosanitarios. Se otorga preferencia a sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos de ácidos alquilsulfónicos o ácidos alquilarilsulfónicos.

45 Otro grupo preferente de tensioactivos aniónicos y/o adyuvantes de la dispersión son las siguientes sales que son de solubilidad baja en los aceites vegetales: sales de ácidos poliestirenosulfónicos, sales de ácidos polivinilsulfónicos, productos de condensación de sales de ácido naftalenosulfónico/formaldehído, sales de productos de condensación ácido de naftalenosulfónico, ácido fenolsulfónico y formaldehído, y sales de ácido lignosulfónico.

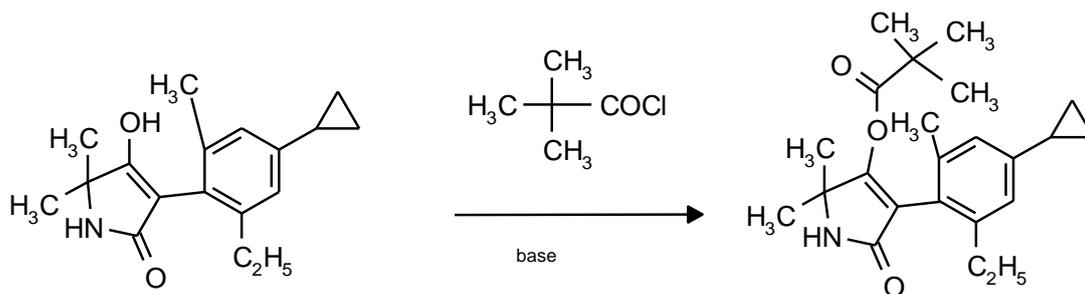
Los aditivos adecuados que pueden incluirse en las formulaciones de acuerdo con la invención son emulsionantes, inhibidores de la formación de espuma, conservantes, antioxidantes, colorantes y materiales de carga inertes.

5 Los emulsionantes preferentes son nonilfenoles etoxilados, productos de reacción de alquilfenoles con óxido de etileno y/o óxido de propileno, arilalquilfenoles etoxilados, y también arilalquilfenoles etoxilados y propoxilados, y también etoxilatos de arilalquilo y/o etoxipropoxilatos de arilalquilo sulfatados o fosfatados, haciendo mención por ejemplo de los derivados de sorbitan, tales como ésteres de ácidos grasos de polióxido de etileno sorbitan y ésteres de ácidos grasos de sorbitan.

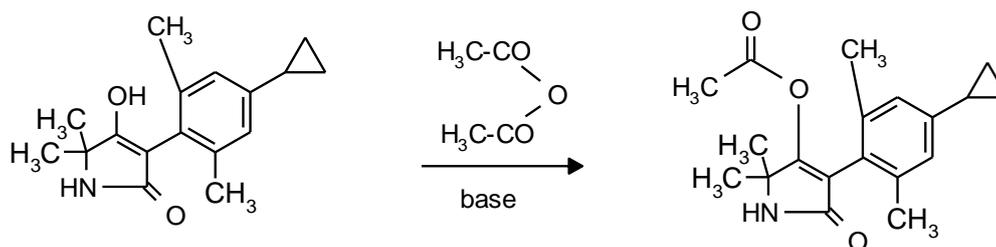
10 Usando, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento (A), N-(2,6-dimetil-4-ciclopropilfenilacetil)-1-aminociclohexanocarboxilato de etilo como material inicial, puede representarse el desarrollo del procedimiento de acuerdo con la invención mediante el esquema de reacción siguiente:



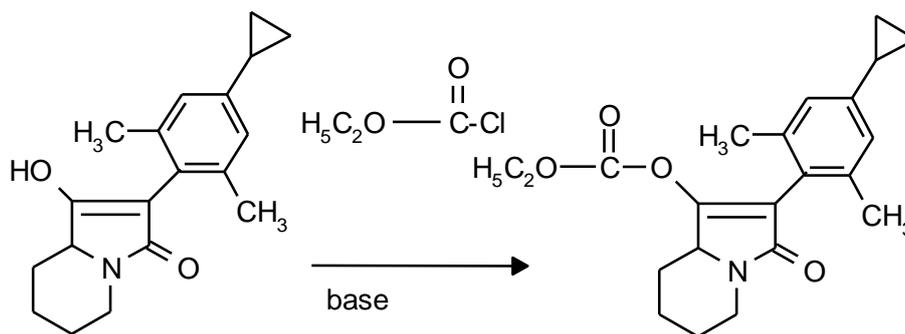
Usando, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento (K $\alpha$ ), 3-(2-metil-4-ciclopropil-6-etilfenil)-5,5-dimetilpirrolidin-2,4-diona y cloruro de pivaloilo como materiales iniciales, puede representarse el desarrollo del procedimiento de acuerdo con la invención mediante el esquema de reacción siguiente:



15 Usando, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento (K $\beta$ ), 3-(2,6-dimetil-4-ciclopropilfenil)-5,5-dimetilpirrolidin-2,4-diona y anhídrido acético como materiales iniciales, puede representarse el desarrollo del procedimiento de acuerdo con la invención mediante el esquema de reacción siguiente:

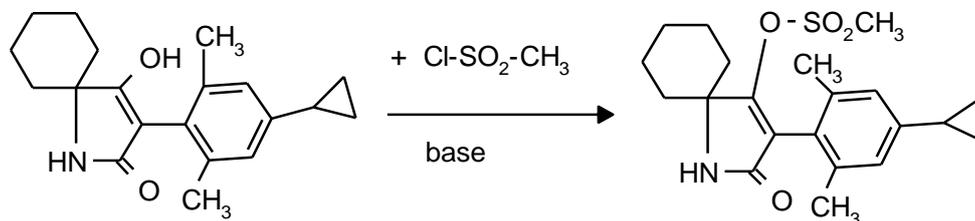


20 Usando, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento (L) 8-[(2,6-dimetil-4-ciclopropil)fenil]-1-azabicyclo(4,3,0<sup>1,6</sup>)nonan-7,9-diona y cloroformiato de etilo como materiales iniciales, puede representarse el desarrollo del procedimiento de acuerdo con la invención mediante el esquema de reacción siguiente:



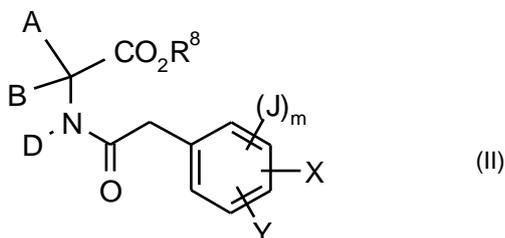
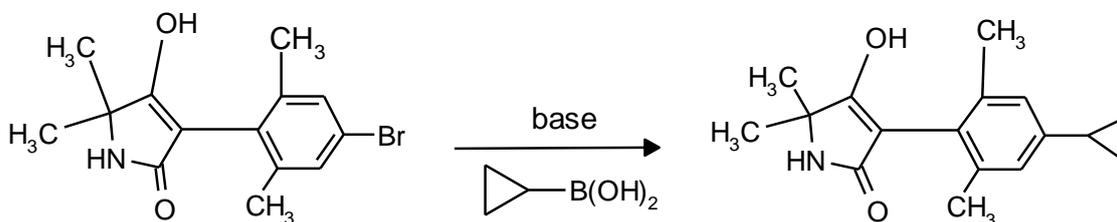
Usando, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento (N), 3-(2,6-dimetil-4-ciclopropilfenil)-5,5-pentametilpirrolidin-2,4-diona y cloruro de metanosulfonilo como materiales iniciales, puede representarse el desarrollo de la reacción mediante el esquema de reacción siguiente:

5



Usando, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento (R), 3-(4-bromo-2,6-dimetilfenil)-5,5-dimetilpirrolidin-2,4-diona y ácido ciclopropilborónico como materiales iniciales, puede representarse el desarrollo de la reacción mediante el esquema siguiente:

10 Los compuestos, necesarios como materiales iniciales en el procedimiento (a) de acuerdo con la invención, de la fórmula (II)

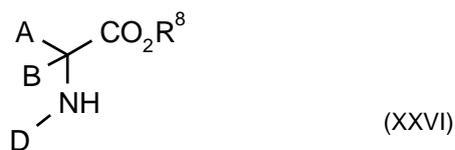


en la que

A, B, D, J, m, X, Y y  $\text{R}^8$  tienen los significados indicados anteriormente,

15 son novedosos.

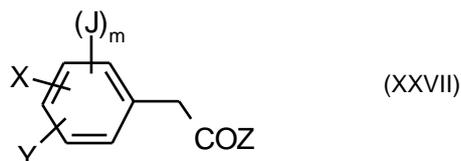
Los ésteres de los acilaminoácidos de la fórmula (II) se obtienen, por ejemplo, cuando derivados de aminoácidos de la fórmula (XXVI)



en la que

A, B, R<sup>8</sup> y D tienen los significados indicados anteriormente

se acilan con derivados de ácido fenilacético sustituido de la fórmula (XXVII)



5

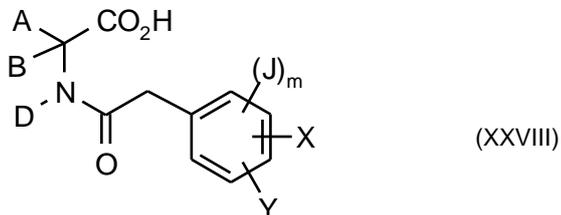
en la que

J, m, X e Y tienen los significados indicados anteriormente y

10 Z representa un grupo saliente introducido mediante reactivos activadores de ácido carboxílico tales como carbonildiimidazol, carbodiimidas (tales como, por ejemplo, dicitohexilcarbodiimida), agentes de fosforilación (tales como, por ejemplo, POCl<sub>3</sub>, BOP-Cl), agentes de halogenación, por ejemplo, cloruro de tionilo, cloruro de oxalilo, fosgeno o ésteres clorofórmicos,

(Chem. Reviews 52, 237-416 (1953); Bhattacharya, Indian J. Chem. 6, 341-5, 1968)

o cuando los acilamino ácidos de la fórmula (XXVIII)

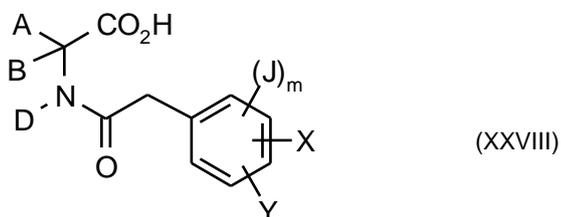


15 en la que

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

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

Los compuestos de la fórmula (XXVIII)

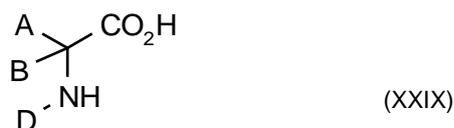


20 en la que

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

son novedosos.

Los compuestos de la fórmula (XXVIII) se obtienen cuando amino ácidos de la fórmula (XXIX)



en la que

A, B y D tienen los significados indicados anteriormente

se acilan con derivados de ácido fenilacético sustituido de la fórmula (XXVII)



5

en la que

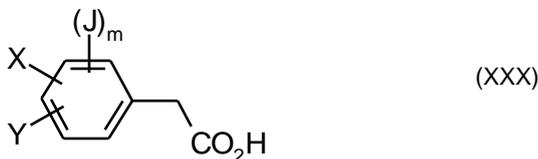
J, m, X e Y tienen los significados indicados anteriormente y

Z tiene el significado indicado anteriormente,

10 por ejemplo de acuerdo con Schotten-Baumann (Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlín 1977, página 505).

Los compuestos de la fórmula (XXVII) son novedosos. Pueden prepararse por procedimientos conocidos en principio y tal como se muestra en los ejemplos (véase, por ejemplo, H. Henecka, Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], Vol. 8, páginas 467-469 (1952)).

15 Los compuestos de la fórmula (XXVII) se obtienen, por ejemplo, cuando los ácidos fenilacéticos sustituidos de la fórmula (XXX)



en la que

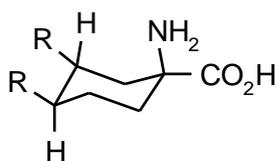
J, m, X e Y tienen los significados indicados anteriormente

20 se hacen reaccionar con agentes de halogenación (por ejemplo cloruro de tionilo, bromuro de tionilo, cloruro de oxalilo, fosfeno, tricloruro de fósforo, tribromuro de fósforo o pentacloruro de fósforo), agentes de fosfonilación (tales como, por ejemplo, POCl<sub>3</sub>, BOP-Cl), carbonildiimidazol, carbodiimidas (por ejemplo dicitohexilcarbodiimida), dado el caso en presencia de un diluyente (por ejemplo dado el caso hidrocarburos clorados alifáticos o aromáticos, tales como tolueno o cloruro de metileno, o éteres, por ejemplo tetrahidrofurano, dioxano, metilterc-butiléter), a temperaturas de -20 °C a 150 °C, preferentemente de -10 °C a 100 °C.

25 Algunos de los compuestos de las fórmulas (XXVI) y (XXIX) son conocidos a partir de la bibliografía de patentes que se cita al inicio, y/o pueden prepararse por procedimientos conocidos (véase, por ejemplo, Compagnon, Miocque Ann. Chim. (Paris) [14] 5, páginas 11-22, 23-27 (1970)).

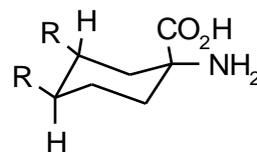
30 Los ácidos aminocarboxílicos cíclicos sustituidos de la fórmula (XXIX) en la que A y B forman un anillo generalmente pueden obtenerse mediante síntesis de Bucherer-Bergs o mediante síntesis de Strecker, donde se obtienen en cada caso en diferentes formas isoméricas. Así, las condiciones de la síntesis de Bucherer-Bergs proporcionan de forma predominante los isómeros (en lo sucesivo en el presente documento para mayor simplicidad se denominarán β) en los que los radicales R y el grupo carbonilo están en posiciones ecuatoriales, mientras que las condiciones de la síntesis de Strecker proporcionan de forma predominante los isómeros (en lo sucesivo en el presente documento para mayor simplicidad se denominarán α) en los que el grupo amino y los radicales R están en posiciones

35 ecuatoriales.



Síntesis de Bucherer-Bergs

(isómero  $\beta$ )

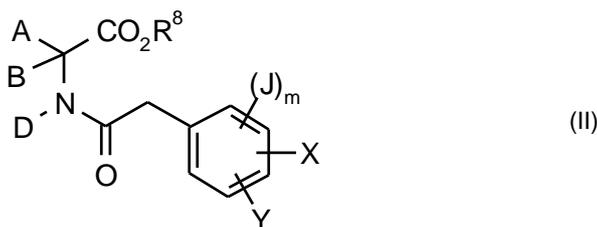


Síntesis de Strecker

(isómero  $\alpha$ )

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

5 Los materiales iniciales, que se usan el procedimiento anterior (A), de la fórmula (II)



(II)

en la que

A, B, D, J, m, X, Y y  $R^8$  tienen los significados indicados anteriormente

pueden prepararse además haciendo reaccionar los aminonitrilos de la fórmula (XXXI)



(XXXI)

10

en la que

A, B y D tienen los significados indicados anteriormente

con derivados de ácido fenilacético sustituido de la fórmula (XXVII)

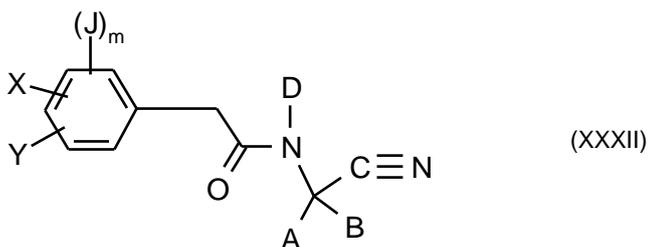


(XXVII)

15 en la que

J, m, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente

proporcionando compuestos de la fórmula (XXXII)



(XXXII)

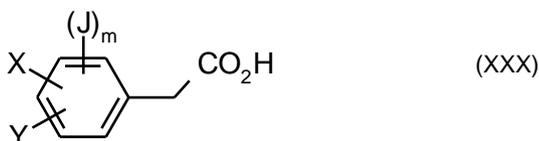
en la que

A, B, D, J, m, X e Y tienen los significados indicados anteriormente,  
y después sometiéndolos a una alcoholisis ácida.

Los compuestos de la fórmula (XXXII) son igualmente novedosos.

Los compuestos de la fórmula (XXX) son novedosos.

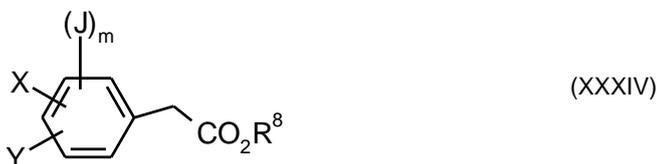
5 Los compuestos de la fórmula (XXX),



en la que

J, m, X e Y tienen los significados indicados anteriormente

se obtienen, por ejemplo, cuando ésteres fenilacéticos de la fórmula (XXXIV)



10

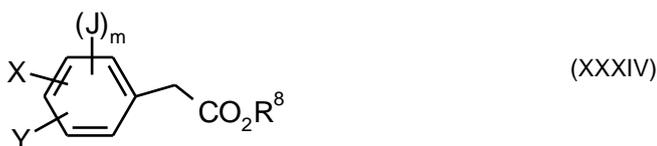
en la que

J, m, X, Y y R<sup>8</sup> tienen los significados indicados anteriormente

se hidrolizan en presencia de ácidos o bases, en presencia de un disolvente en condiciones estándar conocidas generalmente.

15 Los compuestos de la fórmula (XXXIV) son novedosos.

Los compuestos de la fórmula (XXXIV)



en la que

J, m, X, Y y R<sup>8</sup> tienen los significados indicados anteriormente

20 se obtienen por el procedimiento que se describe en los ejemplos de forma análoga al procedimiento (R)

cuando los ésteres fenilacéticos de la fórmula (XXXIV-a)



en la que

R<sup>8</sup>, m, X e Y tienen los significados indicados anteriormente

25 y J' representa bromo o yodo

se hacen reaccionar en presencia de derivados de ácidos cicloalquilborónicos que pueden acoplarse, por ejemplo

ciclopropaneácido borónico, en presencia de una base y, dado el caso, en presencia de un catalizador (preferentemente sales de paladio y un formador de complejos, tal como, por ejemplo, acetato de paladio/triciclohexilfosfina).

5 Los ésteres fenilacéticos de la fórmula (XXXIV-a) son conocidos en principio, por ejemplo a partir de las solicitudes de patente abiertas para inspección pública WO 96/35 664, WO 97/02243, WO 97/01535, WO 98/05638 y DE-A-10 301 804, y pueden prepararse por los procedimientos que se describen en estas publicaciones.

Los compuestos de la fórmula (XXVII) son novedosos. Pueden prepararse por procedimientos conocidos en principio (véase por ejemplo, H. Henecka, Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. 8, páginas 467-469 (1952), y los documentos WO 97/02243, WO 99/43649).

10 Los haluros de ácidos de la fórmula (XV), anhídridos carboxílicos de la fórmula (XVI), ésteres clorofórmicos o tioésteres clorofórmicos de la fórmula (XVII), ésteres cloromonotiofórmicos o ésteres clorditiofórmicos de la fórmula (XVIII), cloruros de sulfonilo de la fórmula (XIX), compuestos de fósforo de la fórmula (XX) e hidróxidos metálicos, alcóxidos metálicos o aminas de las fórmulas (XXI) y (XXII) e isocianatos de la fórmula (XXIII) y cloruros de carbamoilo de la fórmula (XXIV) y también derivados de ácidos cicloalquilborónicos (XXV) necesarios además como  
15 materiales iniciales para realizar los procedimientos (K), (L) y (R) de acuerdo con la invención son compuestos conocidos generalmente de química orgánica o inorgánica.

Además, los compuestos de las fórmulas (XXVI), (XXIX), (XXXI) son asimismo conocidos a partir de las solicitudes de patente que se citan al inicio, y/o pueden prepararse por los procedimientos que se proporcionan en estas publicaciones.

20 El procedimiento (A) se caracteriza porque los compuestos de la fórmula (II) en la que A, B, D, J, m, X, Y y R<sup>8</sup> tienen los significados indicados anteriormente se someten a una condensación intramolecular en presencia de una base.

Adecuados para usar como diluyentes en el procedimiento (A) de acuerdo con la invención son todos los disolventes orgánicos inertes. Se otorga preferencia al uso de hidrocarburos, tales como tolueno y xileno, así como éteres, tales como dibutiléter, tetrahidrofurano, dioxano, glicoldimetiléter y diglicoldimetiléter, además de disolventes polares, tales como sulfóxido de dimetilo, sulfolano, dimetilformamida y N-metilpirrolidona, y también alcoholes, tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol y terc-butanol.  
25

Bases adecuadas (agentes de desprotonación) para llevar a cabo el procedimiento (A) de acuerdo con la invención son todas las aceptadoras de protones habituales. Se otorga preferencia al uso óxidos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos, hidróxidos y carbonatos, tales como hidróxido sódico, hidróxido de potasio, óxido de magnesio, óxido de calcio, carbonato sódico, carbonato potásico y carbonato cálcico, que también pueden usarse en presencia de catalizadores de transferencia de fase, tales como, por ejemplo, cloruro de trietilbencilamonio, bromuro de tetrabutilamonio, Adogen 464 (= cloruro de metiltrialquil(C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>)amonio) o TDA 1 (= tris(metoxietoxietil)amina). Así mismo es también posible a usar metales alcalinos, tales como sodio o potasio. También es posible emplear amidas e hidruros de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, tales como amida sódica, hidruro sódico e hidruro cálcico, y además también alcóxidos de metales alcalinos, tales como metóxido sódico, etóxido sódico y terc-butóxido de potasio.  
30  
35

Cuando se realiza el procedimiento (A) de acuerdo con la invención, las temperaturas de reacción pueden variar en un intervalo relativamente amplio. En general, el procedimiento se realiza a temperaturas de entre 0 °C y 250 °C, preferentemente de entre 50 °C y 150 °C.

40 El procedimiento (A) de acuerdo con la invención generalmente se realiza a presión atmosférica.

Cuando se lleva a cabo el procedimiento (A) de acuerdo con la invención, los componentes de la reacción de la fórmula (II) y las bases desprotonantes se emplean generalmente en cantidades aproximadamente doble de las equimolares. Sin embargo, también es posible usar un exceso relativamente grande (hasta 3 moles) de uno u otro componente.

45 El procedimiento (K- $\alpha$ ) se caracteriza porque los compuestos de la fórmula (I-1-a) en cada caso se hacen reaccionar con haluros de carbonilo de la fórmula (XV), dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un captador de ácidos.

Diluyentes adecuados para usar en el procedimiento (K- $\alpha$ ) de acuerdo con la invención son todos los disolventes que son inertes hacia los haluros de ácidos. Se otorga preferencia al uso de hidrocarburos, tales como bencina, benceno, tolueno, xileno y tetralina, además a hidrocarburos halogenados, tales como cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno y o-diclorobenceno, asimismo a cetonas, tales como acetona y metil isopropil cetona, igualmente a éteres, tales como dietiléter, tetrahidrofurano y dioxano, adicionalmente a ésteres carboxílicos, tales como acetato de etilo, y también a disolventes muy polares, tales como sulfóxido de dimetilo y sulfolano. Si lo permite la estabilidad hidrolítica del haluro de ácido, la reacción también puede realizarse  
50  
55 en presencia de agua.

5 Aglutinantes de ácidos adecuados para la reacción de acuerdo con el Procedimiento (K- $\alpha$ ) de acuerdo con la invención son todos los aceptadores de ácidos habituales. Se otorga preferencia al uso de aminas terciarias, tales como trietilamina, piridina, diazabicyclooctano (DABCO), diazabicycloundeceno (DBU), diazabicyclononano (DBN), base de Hünig y N,N-dimetilanilina, además óxidos de metales alcalinotérreos, tales como óxido de magnesio y óxido de calcio, asimismo carbonatos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, tales como carbonato sódico, carbonato potásico y carbonato cálcico, y también hidróxidos de metales alcalinos, tales como hidróxido sódico e hidróxido potásico.

10 Las temperaturas de reacción en el procedimiento (K- $\alpha$ ) de acuerdo con la invención pueden variar en un intervalo relativamente amplio. En general, el procedimiento se realiza a temperaturas de entre -20 °C y +150 °C, preferentemente de entre 0 °C y 100 °C.

Cuando se lleva a cabo el procedimiento (K- $\alpha$ ) de acuerdo con la invención, los materiales iniciales de la fórmula (I-1-a) y el haluro de carbonilo de la fórmula (XV) se emplean cada uno generalmente en cantidades aproximadamente equivalentes. Sin embargo, también es posible usar un exceso relativamente grande (hasta 5 mol) del haluro de carbonilo. El procesamiento se realiza mediante los procedimientos acostumbrados.

15 El procedimiento (K- $\beta$ ) se caracteriza porque los compuestos de la fórmula (I-1-a) se hacen reaccionar con anhídridos carboxílicos de la fórmula (XVI), dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un captador de ácidos.

20 Adecuados para usar como diluyentes en el procedimiento (K- $\beta$ ) de acuerdo con la invención son, preferentemente, los diluyentes que también se prefieren cuando se usan haluros de ácidos. Además, también es posible durante que un exceso de anhídrido carboxílico actúe simultáneamente como diluyente.

Captadores de ácidos adecuados para el procedimiento (K- $\beta$ ), que se añaden, dado el caso, son preferentemente los captadores de ácidos que se prefieren también cuando se usan haluros de ácidos.

25 Las temperaturas de reacción en el procedimiento (K- $\beta$ ) de acuerdo con la invención pueden variar en un intervalo relativamente amplio. En general, el procedimiento se realiza a temperaturas entre -20 °C y +150 °C, preferentemente entre 0 °C y 100 °C.

Cuando se lleva a cabo el procedimiento (K- $\beta$ ) de acuerdo con la invención, los materiales iniciales de la fórmula (I-1-a) y el anhídrido carboxílico de la fórmula (XVI) se emplean cada uno generalmente en cantidades aproximadamente equivalentes. Sin embargo, también es posible usar un exceso relativamente grande (hasta 5 mol) del anhídrido carboxílico. El procesamiento se realiza mediante los procedimientos acostumbrados.

30 En general, el diluyente y el exceso de anhídrido carboxílico y el ácido carboxílico formado se eliminan mediante destilación o lavado con un disolvente orgánico o con agua.

El procedimiento (L) se caracteriza porque los compuestos de la fórmula (I-1-a) en cada caso se hacen reaccionar con ésteres clorofórmicos o tioésteres clorofórmicos de la fórmula (XVII), dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un captador de ácidos.

35 Aglutinantes de ácidos adecuados para la reacción de acuerdo con el procedimiento (L) de acuerdo con la invención son todos los aceptadores de ácidos habituales. Se otorga preferencia al uso de aminas terciarias, tales como trietilamina, piridina, DABCO, DBU, DBN, base de Hünig y N,N-dimetilanilina, además óxidos de metales alcalinotérreos, tales como óxido de magnesio y óxido de calcio, asimismo carbonatos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, tales como carbonato sódico, carbonato potásico y carbonato cálcico, y también hidróxidos de metales alcalinos, tales como hidróxido sódico e hidróxido potásico.

40 Diluyentes adecuados para usar en el procedimiento (L) de acuerdo con la invención son todos los disolventes que son inertes para los ésteres clorofórmicos o tioésteres clorofórmicos. Se otorga preferencia al uso de hidrocarburos, tales como bencina, benceno, tolueno, xileno y tetralina, además a hidrocarburos halogenados, tales como cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno y o-diclorobenceno, asimismo a cetonas, tales como acetona y metil isopropil cetona, igualmente a éteres, tales como dietiléter, tetrahidrofurano y dioxano, adicionalmente a ésteres carboxílicos, tales como acetato de etilo, y también a disolventes muy polares, tales como sulfóxido de dimetilo y sulfolano.

45 Cuando se lleva a cabo el procedimiento (L) de acuerdo con la invención, las temperaturas de reacción pueden variar en un intervalo relativamente amplio. Si la reacción se realiza en presencia de un diluyente y un captador de ácidos, las temperaturas de reacción están generalmente entre -20 °C y +100 °C, preferentemente entre 0 °C y 50 °C.

El procedimiento (L) de acuerdo con la invención generalmente se realiza a presión atmosférica.

Cuando se lleva a cabo el procedimiento (L) de acuerdo con la invención, los materiales iniciales de la fórmula (I-1-a) y el éster clorofórmico o el tioéster clorofórmico apropiado de la fórmula (XVII) generalmente se emplean cada uno

en cantidades aproximadamente equivalentes. Sin embargo, también es posible usar un exceso relativamente grande (hasta 2 mol) de uno u otro componente. El procesamiento se realiza mediante los procedimientos acostumbrados. En general, las sales precipitadas se eliminan y la mezcla de reacción que queda se concentra eliminando el diluyente a presión reducida.

- 5 El procedimiento (N) de acuerdo con la invención se caracteriza porque los compuestos de la fórmula (I-1-a) en cada caso se hacen reaccionar con cloruros de sulfonilo de la fórmula (XIX), dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un captador de ácidos.

En el procedimiento de preparación (N), aproximadamente 1 mol de cloruro de sulfonilo de la fórmula (XIX) se hace reaccionar por mol de material inicial de la fórmula (I-1-a), a de -20 a 150 °C, preferentemente de 20 a 70 °C.

- 10 Diluyentes adecuados, que se añaden, dado el caso, son todos disolventes orgánicos polares inertes, tales como éteres, amidas, nitrilos, sulfonas, sulfóxidos o hidrocarburos halogenados, tales como cloruro de metileno.

Se otorga preferencia al uso de sulfóxido de dimetilo, tetrahidrofurano, dimetilformamida, cloruro de metileno.

- 15 Si, en una realización preferente, la sal enolato del compuesto (I-1-a) se prepara mediante la adición de agentes de desprotonación potentes (tales como, por ejemplo, hidruro sódico o terc-butóxido de potasio) puede evitarse la adición posterior de captadores de ácidos.

Si se usan captadores de ácidos, habitualmente son adecuadas las bases inorgánicas u orgánicas habituales, por ejemplo hidróxido sódico, carbonato sódico, carbonato potásico, piridina, trietilamina.

La reacción puede realizarse a presión atmosférica o a presión elevada y preferentemente se realiza a presión atmosférica. El procesamiento se realiza mediante los procedimientos acostumbrados.

- 20 Catalizadores adecuados para llevar a cabo el procedimiento (R) de acuerdo con la invención son complejos de paladio(0). Se otorga preferencia, por ejemplo, a tetrakis(trifenilfosfina)paladio. Dado el caso, también es posible usar compuestos de paladio(II), por ejemplo PdCl<sub>2</sub>, Pd(OAc)<sub>2</sub>. Si se usan compuestos de paladio(II), generalmente se emplean fosfinas, tales como, por ejemplo, triciclohexilfosfina, como formadores de complejos.

- 25 Aceptadores de ácidos adecuados para llevar a cabo el procedimiento (R) de acuerdo con la invención son bases inorgánicas u orgánicas. Estas preferentemente incluyen hidróxidos de metales alcalinotérreos o metales alcalinos, acetatos, carbonatos o bicarbonatos, tales como, por ejemplo, hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de bario o hidróxido de amonio, acetato sódico, acetato potásico, acetato de calcio o acetato de amonio, carbonato sódico, carbonato potásico, carbonato de cesio o carbonato de amonio, bicarbonato sódico o bicarbonato potásico, fluoruros de metales alcalinos, tales como, por ejemplo, fluoruro de cesio, fosfatos de metales alcalinos, tales como, por ejemplo, dihidrogenofosfato potásico, y también aminas terciarias, tales como trimetilamina, trietilamina, tributilamina, N,N-dimetilaminilina, N,N-dimetilbencilamina, piridina, N-metilpiperidina, N-metilmorfolina, N,N-dimetilaminopiridina, diazabiciclooctano (DABCO), diazabiciclononano (DBN) o diazabicicloudeceno (DBU).

- 35 Diluyentes adecuados para llevar a cabo el procedimiento (R) de acuerdo con la invención son agua, disolventes orgánicos y cualesquiera mezclas de los mismos. Los siguientes pueden mencionarse a modo de ejemplo: hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, tales como, por ejemplo, éter de petróleo, hexano, heptano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno, xileno o decalina; hidrocarburos halogenados, tales como, por ejemplo, clorobenceno, diclorobenceno, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, dicloroetano, tricloroetano o tetracloroetileno; éteres, tales como éter dietílico, éter diisopropílico, metil t-butiléter, metil-t-amil-éter, dioxano, tetrahidrofurano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano, glicoldimetiléter de dietileno o anisol; alcoholes, tales como metanol, etanol, n o isopropanol, n, iso, sec o terc-butanol, etanodiol, propano-1,2-diol, etoxietanol, metoxietanol, dietilenglicol monometiléter, dietilenglicol monometiléter; agua.

40 Cuando se realiza el procedimiento (R) de acuerdo con la invención, la temperatura de reacción puede variar en un intervalo relativamente amplio. En general, el procedimiento se realiza a temperaturas de entre 0 °C y +140 °C, preferentemente de entre 50 °C y +100 °C.

- 45 Cuando se lleva a cabo el procedimiento (R) de acuerdo con la invención, los ácidos borónicos de la fórmula (XXV), en la que J tiene el significado indicado anteriormente y los compuestos de la fórmula (I-1'), en la que A, B, D, G, m, X, Y, y J' tienen los significados indicados anteriormente se emplean en una proporción molar de 1:1 a 3:1, preferentemente de 1:1 a 2:1. En general se emplean de 0,005 a 0,5 mol, preferentemente se emplea de 0,01 mol a 0,1 mol, de catalizador por mol de los compuestos de la fórmula (I-1'). La base generalmente se emplea en exceso.

- 50 Los principios activos/combinaciones de principios activos de la invención, que combinan una buena tolerancia en las plantas y una toxicidad favorable para los animales de sangre caliente y que son bien tolerados medioambientalmente, son adecuados para proteger las plantas y los órganos de las plantas, para aumentar el rendimiento de las cosechas, para mejorar la calidad del material recolectado y para controlar las plagas de animales, en particular de insectos, arácnidos, helmintos, nemátodos y moluscos, que se encuentran en la agricultura, en la horticultura, en la cría de animales, en los bosques, jardines e instalaciones recreativas, en la

55

protección de productos almacenados y de materiales, y en el sector de la higiene. Preferentemente pueden emplearse como agentes para la protección de cosechas. Son activos contra especies normalmente sensibles y resistentes y contra todas o algunas de las etapas de desarrollo. Las plagas mencionadas anteriormente incluyen:

5 Del orden de los Anoplura (Ftiraptera), por ejemplo, *Damalinia* spp., *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp., *Trichodectes* spp.

10 De la clase de los Arachnida, por ejemplo, *Acarus siro*, *Aceria sheldoni*, *Aculops* spp., *Aculus* spp., *Amblyomma* spp., *Argas* spp., *Boophilus* spp., *Brevipalpus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Chorioptes* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eotetranychus* spp., *Epitrimerus pyri*, *Eutetranychus* spp., *Eriophyes* spp., *Hemitarsonemus* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Latrodectus mactans*, *Metatetranychus* spp., *Oligonychus* spp., *Ornithodoros* spp., *Panonychus* spp., *Phyllocoptura oleivora*, *Polyphagotarsonemus latus*, *Psoroptes* spp., *Rhipicephalus* spp., *Rhizoglyphus* spp., *Sarcoptes* spp., *Scorpio maurus*, *Stenotarsonemus* spp., *Tarsonemus* spp., *Tetranychus* spp., *Vasates lycopersici*.

De la clase de los Bivalva, por ejemplo, *Dreissena* spp.

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

15 Del orden de los Coleoptera, por ejemplo, *Acanthoscelides obtectus*, *Adoretus* spp., *Agelastica alni*, *Agriotes* spp., *Amphimallon solstitialis*, *Anobium punctatum*, *Anoplophora* spp., *Anthonomus* spp., *Anthrenus* spp., *Apogonia* spp., *Atomaria* spp., *Attagenus* spp., *Bruchidius obtectus*, *Bruchus* spp., *Ceuthorrhynchus* spp., *Cleonus mendicus*, *Conoderus* spp., *Cosmopolites* spp., *Costelytra zealandica*, *Curculio* spp., *Cryptorhynchus lapathi*, *Dermestes* spp., *Diabrotica* spp., *Epilachna* spp., *Faustinus cubae*, *Gibbium psylloides*, *Heteronychus arator*, *Hylamorphia elegans*, *Hylotrupes bajulus*, *Hypera postica*, *Hypothenemus* spp., *Lachnosterna consanguinea*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Lissorhoptrus oryzophilus*, *Lixus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Melolontha melolontha*, *Migdolus* spp., *Monochamus* spp., *Naupactus xanthographus*, *Niptus hololeucus*, *Oryctes rhinoceros*, *Oryzaephilus surinamensis*, *Otiorrhynchus sulcatus*, *Oxycetonia jucunda*, *Phaedon cochleariae*, *Phyllophaga* spp., *Popillia japonica*, *Premnotypes* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Ptinus* spp., *Rhizobius ventralis*, *Rhizopertha dominica*, *Sitophilus* spp., *Sphenophorus* spp., *Sternechus* spp., *Symphyletes* spp., *Tenebrio molitor*, *Tribolium* spp., *Trogoderma* spp., *Tychius* spp., *Xylotrechus* spp., *Zabrus* spp.

Del orden de los Collembola, por ejemplo, *Onychiurus armatus*.

Del orden de los Dermaptera, por ejemplo, *Forficula auricularia*.

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

30 Del orden de los Diptera, por ejemplo, *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Bibio hortulanus*, *Calliphora erythrocephala*, *Ceratitis capitata*, *Chrysomyia* spp., *Cochliomyia* spp., *Cordylobia anthropophaga*, *Culex* spp., *Cuterebra* spp., *Dacus oleae*, *Dermatobia hominis*, *Drosophila* spp., *Fannia* spp., *Gastrophilus* spp., *Hylemyia* spp., *Hyppobosca* spp., *Hypoderma* spp., *Liriomyza* spp., *Lucilia* spp., *Musca* spp., *Nezara* spp., *Oestrus* spp., *Oscinella frit*, *Pegomyia hyoscyami*, *Phorbia* spp., *Stomoxys* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Tipula paludosa*, *Wohlfahrtia* spp.

35 De la clase de los Gastropoda, por ejemplo, *Arion* spp., *Biomphalaria* spp., *Bulinus* spp., *Deroceras* spp., *Galba* spp., *Lymnaea* spp., *Oncomelania* spp., *Succinea* spp.

40 De la clase de los Helmintos, por ejemplo, *Ancylostoma duodenale*, *Ancylostoma ceylanicum*, *Acylostoma braziliensis*, *Ancylostoma* spp., *Ascaris lubricoides*, *Ascaris* spp., *Brugia malayi*, *Brugia timori*, *Bunostomum* spp., *Chabertia* spp., *Clonorchis* spp., *Cooperia* spp., *Dicrocoelium* spp., *Dictyocaulus filaria*, *Diphyllobothrium latum*, *Dracunculus medinensis*, *Echinococcus granulosus*, *Echinococcus multilocularis*, *Enterobius vermicularis*, *Faciola* spp., *Haemonchus* spp., *Heterakis* spp., *Hymenolepis nana*, *Hyostrogylus* spp., *Loa Loa*, *Nematodirus* spp., *Oesophagostomum* spp., *Opisthorchis* spp., *Onchocerca volvulus*, *Ostertagia* spp., *Paragonimus* spp., *Schistosomen* spp., *Strongyloides fuelleborni*, *Strongyloides stercoralis*, *Strongyloides* spp., *Taenia saginata*, *Taenia solium*, *Trichinella spiralis*, *Trichinella nativa*, *Trichinella britovi*, *Trichinella nelsoni*, *Trichinella pseudospiralis*, *Trichostrongylus* spp., *Trichuris trichuria*, *Wuchereria bancrofti*.

45 Además es posible controlar protozoos, tales como *Eimeria*.

50 Del orden de los Heteroptera, por ejemplo, *Anasa tristis*, *Antestiopsis* spp., *Blissus* spp., *Calocoris* spp., *Campylomma livida*, *Cavelerius* spp., *Cimex* spp., *Creontiades dilutus*, *Dasynus piperis*, *Dichelops furcatus*, *Diconocoris hewetti*, *Dysdercus* spp., *Euschistus* spp., *Eurygaster* spp., *Heliopeltis* spp., *Horcias nobillellus*, *Leptocoris* spp., *Leptoglossus phyllopus*, *Lygus* spp., *Macropes excavatus*, *Miridae*, *Nezara* spp., *Oebalus* spp., *Pentomidae*, *Piesma quadrata*, *Piezodorus* spp., *Psallus seriatus*, *Pseudacysta persea*, *Rhodnius* spp., *Sahlbergella singularis*, *Scotinophora* spp., *Stephanitis nashi*, *Tibraca* spp., *Triatoma* spp.

Del orden de los Homoptera, por ejemplo, *Acyrtosiphon* spp., *Aeneolamia* spp., *Agonosцена* spp., *Aleurodes* spp., *Aleurolobus barodensis*, *Aleurothrixus* spp., *Amrasca* spp., *Anuraphis cardui*, *Aonidiella* spp., *Aphanostigma piri*, *Aphis* spp., *Arboridia apicalis*, *Aspidiella* spp., *Aspidiotus* spp., *Atanus* spp., *Aulacorthum solani*, *Bemisia* spp.,

Brachycaudus helichrysi, Brachycolus spp., Brevicoryne brassicae, Calligypona marginata, Carnecephala fulgida, Ceratovacuna lanigera, Cercopidae, Ceroplastes spp., Chaetosiphon fragaefolii, Chionaspis tegalensis, Chlorita onukii, Chromaphis juglandicola, Chrysomphalus ficus, Cicadulina mbila, Coccoomytilus halli, Coccus spp., Cryptomyzus ribis, Dalbulus spp., Dialeurodes spp., Diaphorina spp., Diaspis spp., Doralis spp., Drosicha spp., 5  
Dysaphis spp., Dysmicoccus spp., Empoasca spp., Eriosoma spp., Erythroneura spp., Euscelis bilobatus, Geococcus coffeae, Homalodisca coagulata, Hyalopterus arundinis, Icerya spp., Idiocerus spp., Idioscopus spp., Laodelphax striatellus, Lecanium spp., Lepidosaphes spp., Lipaphis erysimi, Macrosiphum spp., Mahanarva fimbriolata, Melanaphis sacchari, Metcalfiella spp., Metopolophium dirhodum, Monellia costalis, Monelliopsis pecanis, Myzus spp., Nasonovia ribisnigri, Nephrotettix spp., Nilaparvata lugens, Oncometopia spp., Orthezia praelonga, Parabemisia myricae, Paratrioza spp., Parlatoria spp., Pemphigus spp., Peregrinus maidis, Phenacoccus spp., Phloeomyzus passerinii, Phorodon humuli, Phylloxera spp., Pinnaspis aspidistrae, Planococcus spp., Protopulvinaria pyriformis, Pseudaulacaspis pentagona, Pseudococcus spp., Psylla spp., Pteromalus spp., Pyrilla spp., Quadraspidiotus spp., 10  
Quesada gigas, Rastrococcus spp., Rhopalosiphum spp., Saissetia spp., Scaphoides titanus, Schizaphis graminum, Selenaspis articulatus, Sogata spp., Sogatella furcifera, Sogatodes spp., Stictocephala festina, Tenalaphara malayensis, Tinocallis caryaefoliae, Tomaspis spp., Toxoptera spp., Trialeurodes vaporariorum, Trioza spp., 15  
Typhlocyba spp., Unaspis spp., Viteus vitifolii.

Del orden de los Hymenoptera, por ejemplo, Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

Del orden de los Isopoda, por ejemplo, Armadillidium vulgare, Oniscus asellus, Porcellio scaber.

20 Del orden de los Isoptera, por ejemplo, Reticulitermes spp., Odontotermes spp.

Del orden de los Lepidoptera, por ejemplo, Acronicta major, Aedia leucomelas, Agrotis spp., Alabama argillacea, Anticarsia spp., Barathra brassicae, Bucculatrix thurberiella, Bupalus piniarius, Cacoecia podana, Capua reticulana, Carpocapsa pomonella, Cheimantobia brumata, Chilo spp., Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, 25  
Cnaphalocerus spp., Earias insulana, Ephestia kuehniella, Euproctis chryorrhoea, Euxoa spp., Feltia spp., Galleria mellonella, Helicoverpa spp., Heliothis spp., Hofmannophila pseudospretella, Homona magnanima, Hyponomeuta padella, Laphygma spp., Lithocolletis blancardella, Lithophane antennata, Loxagrotis albicosta, Lymantria spp., Malacosoma neustria, Mamestra brassicae, Mocis repanda, Mythimna separata, Oria spp., Oulema oryzae, Panolis flammea, Pectinophora gossypiella, Phyllocnistis citrella, Pieris spp., Plutella xylostella, Prodenia spp., Pseudaletia spp., Pseudoplusia includens, Pyrausta nubilalis, Spodoptera spp., Thermesia gemmatilis, Tinea pellionella, Tineola 30  
bisselliella, Tortrix viridana, Trichoplusia spp.

Del orden de los Orthoptera, por ejemplo, Acheta domesticus, Blatta orientalis, Blattella germanica, Gryllotalpa spp., Leucophaea maderae, Locusta spp., Melanoplus spp., Periplaneta americana, Schistocerca gregaria.

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

Del orden de los Symphyla, por ejemplo, Scutigera immaculata.

35 Del orden de los Thysanoptera, por ejemplo, Baliothrips biformis, Enneothrips flavens, Frankliniella spp., Heliothrips spp., Hercinothrips femoralis, Rhipiphorotheus cruentatus, Scirtothrips spp., Taeniothrips cardamoni, Thrips spp.

Del orden de los Thysanura, por ejemplo, Lepisma saccharina.

40 Los nemátodos fitoparásitos incluyen, por ejemplo, Aphelenchoides spp., Bursaphelenchus spp., Ditylenchus dipsaci, Globodera spp., Heterodera spp., Longidorus spp., Meloidogyne spp., Pratylenchus spp., Radopholus similis, Trichodorus spp., Tylenchulus semipenetrans, Xiphinema spp.

45 Dado el caso, los compuestos/combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención pueden, a ciertas concentraciones o tasas de aplicación, usarse también como herbicidas, protectores, reguladores del crecimiento o agentes para mejorar las propiedades de las plantas, o como microbicidas, por ejemplo como fungicidas, antimicóticos, bactericidas, viricidas (que incluyen agentes contra viroides) o como agentes contra MLO (organismos de tipo micoplasma) y RLO (organismos de tipo Rickettsia). Dado el caso, también pueden emplearse como intermedios o precursores para la síntesis de otros principios activos.

50 Todas las plantas y todas las partes de las plantas pueden tratarse de acuerdo con la invención. En el presente contexto debe entenderse que plantas se refiere a todas las plantas y poblaciones de plantas tales como plantas silvestres deseadas y no deseadas o plantas de cultivo (incluidas plantas de cultivo naturales). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que pueden obtenerse mediante los procedimientos de cultivo y optimización convencionales de plantas o por procedimientos biotecnológicos y de ingeniería genética o mediante combinaciones de estos procedimientos, que incluyen las plantas transgénicas y que incluyen las variedades de plantas de cultivo que pueden estar o no protegidas por los derechos de los cultivadores de las plantas. Las partes de las plantas debe entenderse como que significa todas las partes y órganos de las plantas por encima y por debajo del suelo, tal como 55  
brotes, hojas, flores y raíces, pudiendo mencionarse como ejemplos las hojas, acículas, tallos, troncos, flores, cuerpos fructíferos, frutos y semillas, raíces, tubérculos y rizomas. Las partes de las plantas también incluyen el

material recolectado y el material de propagación vegetativa y por generación, por ejemplo esquejes, tubérculos, rizomas, brotes y semillas.

5 El tratamiento de acuerdo con la invención de las plantas y partes de la planta con los principios activos/combinaciones de principios activos se realiza directamente o permitiendo que los compuestos actúen en sus alrededores, hábitat o espacio de almacenamiento mediante los procedimientos de tratamiento habituales, por ejemplo mediante inmersión, pulverización, evaporación, nebulización, dispersión, pintado o inyección y, en el caso del material de propagación, en particular en el caso de las semillas, también mediante la aplicación de una o más capas.

10 Los principios activos/combinaciones de principios activos pueden convertirse en las formulaciones habituales, tales como soluciones, emulsiones, polvos humectables, suspensiones con base de agua y aceite, polvos, espolvoreado, pastas, polvos solubles, gránulos solubles, gránulos para emisión, concentrados de suspensión y emulsión, materiales naturales impregnados con principio activo, materiales sintéticos impregnados con principio activo, fertilizantes y microencapsulaciones en sustancias poliméricas.

15 Estas formulaciones se producen de forma conocida, por ejemplo mezclando los principios activos/combinaciones de principios activos con cargas, es decir los disolventes líquidos y/o vehículos sólidos, dado el caso con el uso de tensioactivos, es decir emulsionantes y/o dispersantes y/o formadores de espumas.

20 Si la carga que se usa es de agua, también es posible emplear, por ejemplo, disolventes orgánicos tales como disolventes auxiliares. Los disolventes líquidos adecuados son esencialmente aromáticos tales como xileno, tolueno o alquilnaftalenos, hidrocarburos aromáticos clorados y alifáticos clorados tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano o parafinas, por ejemplo fracciones de petróleo, aceites minerales y vegetales, alcoholes tales como butanol o glicol y también sus éteres y ésteres, cetonas tales como acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona o ciclohexanona, disolventes muy polares tales como sulfóxido de dimetilo, y también agua.

Vehículos sólidos adecuados son:

25 por ejemplo sales de amonio y minerales naturales molidos tales como caolinas, arcillas, talco, tiza, cuarzo, atapulgita, montmorilonita o tierra de diatomeas, y minerales sintéticos molidos tales como sílice de alta dispersión, alumbre y silicatos; vehículos sólidos adecuados para los gránulos son: por ejemplo rocas naturales machacadas y fraccionadas, tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita y dolomita, o si no gránulos sintéticos de polvos inorgánicos y orgánicos, y gránulos de material orgánico tal como serrín, cáscara de coco, mazorcas de maíz y tallos de tabaco; emulsionantes y/o formadores de espuma adecuados son: por ejemplo emulsionantes no iónicos y aniónicos tales como ésteres de ácidos grasos de polioxietileno, éteres de alcoholes grasos de polioxietileno, por ejemplo éteres de alquilarilpoliglicol, sulfonatos de alquilos, sulfatos de alquilos, sulfonatos de arilo, o si no hidrolizados de proteínas; dispersantes adecuados son: por ejemplo líquidos de desecho de lignosulfito y metilcelulosa.

35 En las formulaciones pueden usarse agentes de adherencia tales como carboximetilcelulosa y polímeros naturales y sintéticos en forma de polvos, gránulos o dispersiones poliméricas, tales como goma arábiga, alcohol de polivinilo y acetato de polivinilo, o si no fosfolípidos naturales tales como cefalinas y lecitinas, y fosfolípidos sintéticos. Otros aditivos pueden ser aceites minerales y vegetales.

40 Es posible usar colorantes tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo óxido de hierro, óxido de titanio y azul de Prusia, y colorantes orgánicos, tales como colorantes de alizarina, colorantes de azo y colorantes de ftalocianina metálicos, y nutrientes en traza tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y cinc.

Las formulaciones generalmente comprenden entre 0,1 y 95 % en peso de principio activo, preferentemente entre 0,5 y 90 %.

45 El principio activo/combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención puede estar presentes en sus formulaciones disponibles comercialmente, así como en las formas de uso, preparadas a partir de estas formulaciones, en forma de una mezcla con otros principios activos, tales como insecticidas, atrayentes, esterilizantes, bactericidas, acaricidas, nematocidas, fungicidas, sustancias reguladoras del crecimiento, herbicidas, protectores o fertilizantes o sustancias semioquímicas.

Componentes de mezclado particularmente favorables son, por ejemplo, los siguientes compuestos:

50 **Fungicidas:**

Inhibidores de la síntesis de ácidos nucleicos

benalaxilo, benalaxil-M, bupirimato, quiralexilo, clozilacon, dimetirimol, etirimol, furalaxilo, himexazol, metalaxilo, metalaxil-M, ofurace, oxadioxilo, ácido oxolínico

Inhibidores de la mitosis y la división celular

- benomilo, carbendazim, dietofencarb, fuberidazol, pencicuron, tiabendazol, tiofanato-metilo, zoxamida
- Inhibidores del complejo de la cadena respiratoria I
- diflumetorim
- Inhibidores del complejo de la cadena respiratoria II
- 5 boscalid, carboxin, fenfuram, flutolanilo, furametpir, mepronilo, oxicarboxin, pentiopirad, tifluzamida
- Inhibidores del complejo de la cadena respiratoria III
- azoxistrobin, ciazofamid, dimoxistrobin, enestrobin, famoxadona, fenamidona, fluoxastrobin, kresoxim-metilo, metominostrobin, orysastrobin, piraclostrobin, picoxistrobin, trifloxistrobin
- Desacopladores
- 10 dinocap, fluazinam
- Inhibidores de la producción de ATP
- fentin acetato, fentin cloruro, fentin hidróxido, siltiofam
- Inhibidores de la biosíntesis de aminoácidos y de la biosíntesis de proteínas
- andoprim, blastidicid-S, ciprodinilo, kasugamicina, kasugamicina clorhidrato hidrato, mepanipirim, pirimetanilo
- 15 Inhibidores de la transducción de señales
- feniclonilo, fludioxonilo, quinoxifeno
- Inhibidores de la síntesis de lípidos y membranas
- clozolinato, iprodiona, procimidona, vinclozolina
- ampropilfos, potasio-ampropilfos, edifenfos, iprobenfos (IBP), isoprotiolano, pirazofos
- 20 tolclofos-metilo, bifenilo
- yodocarb, propamocarb, propamocarb clorhidrato
- Inhibidores de la biosíntesis de ergosterol
- fenhexamid,
- 25 azaconazol, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, diclobutrazol, difenoconazol, diniconazol, diniconazol-M, epoxiconazol, etaconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, furconazol, furconazol-cis, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, metconazol, myclobutanilo, paclobutrazol, penconazol, propiconazol, protioconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefon, triadimenol, triticonazol, uniconazol, voriconazol, imazalilo, imazalil sulfato, oxpoconazol, fenarimol, flurprimidol, nuarimol, pirifenox, triforina, pefurazoato, procloraz, triflumizol, viniconazol,
- 30 aldimorf, dodemorf, dodemorf acetato, fenpropimorf, tridemorf, fenpropidin, espiroxamina,
- naftifina, piributicarb, terbinafina
- Inhibidores de la síntesis de la pared celular
- bentiavalicarb, bialafos, dimetomorf, flumorf, iprovalicarb, polioxinas, polioxorim, validamicina A
- Inhibidores de la biosíntesis de melanina
- 35 capropamid, diclocimet, fenoxanilo, ftalid, piroquilon, triciclazol
- Inducción de la resistencia
- acibenzolar-S-metilo, probenazol, tiadinilo
- Con varios sitios de actividad
- 40 captafol, captan, clorotalonilo, sales de cobre tales como: hidróxido de cobre, naftenato de cobre, oxiclورو de cobre, sulfato de cobre, óxido de cobre, oxina-cobre y mezcla de Burdeos, diclofluanida, ditanon, dodina, base

libre de dodina, ferbam, folpet, fluorofolpet, guazatina, guazatina acetato, iminoctadina, iminoctadina albesilato, iminoctadina triacetato, mancooper, mancozeb, maneb, metiram, metiram cinc, propineb, azufre y preparaciones de azufre que contienen polisulfuro de calcio, tiram, tolilfluand, zineb, ziram

#### Mecanismo desconocido

- 5 amibromdol, bentiazol, betoxazin, capsimicina, carvona, quinometionat, cloropicrina, cufraneb, ciflufenamida, cimoxanilo, dazomet, debacarb, diclomezina, diclorofen, dicloran, difenzoquat, difenzoquat metil sulfato, difenilamina, etaboxam, ferimzona, flumetover, flusulfamida, fluopicolida, fluoroimida, hexaclorobenceno, 8-hidroxiquinolina sulfato, irumamicina, metasulfocarb, metrafenona, metil isotiocianato, mildiomicina, natamicina, nickel dimetil ditiocarbamato, nitrothal-isopropilo, octhilonona, oxamocarb, oxifentiina, pentaclorofenol y sales, 2-fenilfenol y sales, piperalin, propanosina-sodio, proquinazid, pirrolnitrin, quintozeno, tecloflam, tecnazeno, triazóxido, triclamida, zarilamid y 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonyl)piridina, N-(4-cloro-2-nitrofenil)-N-etil-4-metilbencenosulfonamida, 2-amino-4-metil-N-fenil-5-tiazolcarboxamida, 2-cloro-N-(2,3-dihidro-1,1,3-trimetil-1H-inden-4-il)-3-piridinacarboxamida, 3-[5-(4-clorofenil)-2,3-dimetilisoxazolidin-3-il]piridina, cis-1-(4-clorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)cicloheptanol, 2,4-dihidro-5-metoxi-2-metil-4-[[[1-(3-(trifluorometil)fenil]etiliden]amino]oxi]metil]fenil]-3H-1,2,3-triazol-3-ona (185336-79-2), metil 1-(2,3-dihidro-2,2-dimetil-1H-inden-1-il)-1H-imidazol-5-carboxilato, 3,4,5-tricloro-2,6-piridinadicarbonitrilo, metil 2-[[[ciclopropil]-(4-metoxifenil)imino]metil]tio]metil]-alfa-(metoximetilen)benzacetato, 4-cloro-alfa-propinilo-N-[2-[3-metoxi-4-(2-propinilo)fenil]etil]benzacetamida, (2S)-N-[2-[4-[[3-(4-clorofenil)-2-propinil]oxi]-3-metoxifenil]etil]-3-metil-2-[(metilsulfonyl)amino]butanamida, 5-cloro-7-(4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina, 5-cloro-6-(2,4,6-trifluorofenil)-N-[(1R)-1,2,2-trimetilpropil][1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-amina, 5-cloro-N-[(1R)-1,2-dimetilpropil]-6-(2,4,6-trifluorofenil)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-amina, N-[1-(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)etil]-2,4-dicloronicotinamida, N-(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)metil-2,4-dicloronicotinamida, 2-butoxi-6-yodo-3-propilbenzopiranon-4-ona, N-[(Z)-[(ciclopropilmetoxi)imino][6-(difluorometoxi)-2,3-difluorofenil]metil]-2-benzacetamida, N-(3-etil-3,5,5-trimetilciclohexil)-3-formilamino-2-hidroxibenzamida, 2-[[[1-(3-(1-fluoro-2-fenil-etil)oxi]fenil]etiliden]amino]oxi]metil]-alfa-(metoxiimino)-N-metil-alfaE-benzacetamida, N-[2-[3-cloro-5-(trifluorometil)piridin-2-il]etil]-2-(trifluorometil)benzamida, N-(3',4'-dicloro-5-fluorobifenil-2-il)-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(6-metoxi-3-piridinil)ciclopropanocarboxamida, ácido 1-[(4-metoxifenoxi)metil]-2,2-dimetilpropil-1H-imidazol-1-carboxílico, ácido O-[1-[(4-metoxifenoxi)metil]-2,2-dimetilpropil]-1H-imidazol-1-carbotioico, 2-(2-[[6-(3-cloro-2-metilfenoxi)-5-fluoropirimidin-4-il]oxi]fenil)-2-(metoxiimino)-N-metilacetamida

#### 30 Bactericidas:

bronopol, diclorofen, nitrapirina, dimetilditiocarbamato de níquel, kasugamicina, octilnona, ácido furancarboxílico, oxtetraciclina, probenazol, estreptomina, tecloflam, sulfato de cobre y otras preparaciones de cobre.

#### Insecticidas/acaricidas/nematicidas:

##### 35 Inhibidores de acetilcolina esterasa (AChE)

carbamatos,

por ejemplo alanicarb, aldicarb, aldoxicarb, aloxicarb, aminocarb, bendiocarb, benfuracarb, bufencarb, butacarb, butocarboxim, butoxicarboxim, carbarilo, carbofuran, carbosulfan, cloetocarb, dimetilan, etiofencarb, fenobucarb, fenotiocarb, formetanato, furatiocarb, isoprocarb, metam-sodio, metiocarb, metomilo, metolcarb, oxamilo, pirimicarb, promecarb, propoxur, tiodicarb, tiofanox, trimetacarb, XMC, xililcarb, triazamato

- 40

organofosfatos,

por ejemplo acefato, azametifos, azinfos (-metilo, -etil), bromofos-etilo, bromfenvinfos (-metil), butatofos, cadusafos, carbofenotion, cloretoxifos, clorfenvinfos, clormefos, clorpirifos (-metil/-etil), coumafos, cianofenfos, cianofos, clorfenvinfos, demeton-S-metilo, demeton-S-metilsulfona, dialifos, diazinon, diclofention, diclorvos/DDVP, dicrotofos, dimetoato, dimetilvinfos, dioxabenzofos, disulfoton, EPN, etion, etoprofos, etrimfos, famfur, fenamifos, fenitrotion, fensulfotion, fensulfotiofen, fention, flupirazofos, fonofos, formotion, fosmetilano, fostiazato, heptenofos, yodofenfos, iprobenfos, isazofos, isofenfos, isopropil O-salicilato, isoxation, malation, mecarbam, metacrifos, metamidofos, metidation, mevinfos, monocrotofos, naled, ometoato, oxidometon-metilo, paration (-metil/-etil), fentoato, forato, fosalona, fosmet, fosfamidon, fosfocarb, foxim, pirimifos (-metil/-etil), profenofos, propafos, propetamfos, protiofos, protoato, piraclifos, piridafention, piridation, quinalfos, sebufos, sulfotep, sulprofos, tebupirimfos, temefos, terbufos, tetraclorvinfos, tiometon, triazofos, triclorfon, vamidotiofen

- 50

#### Moduladores/bloqueantes del canal de sodio/bloqueantes del canal de sodio dependientes de voltaje

##### 55 piretroides,

por ejemplo acrinatrina, aletrina (d-cis-trans, d-trans), beta-ciflutrina, bifentrina, bioaletrina, isómero bioaletrin-S-ciclopentilo, bioetanometrina, biopermetrina, bioresmetrina, clovaportrina, cis-cipermetrina, cis-resmetrina, cis-permetrina, cloctirina, cicloprotrina, ciflutrina, cihalotrina, cipermetrina (alfa-, beta-, teta-, zeta-),

- 5 cifenotrina, deltametrina, empentrina (isómero 1R), esfenvalerato, etofenprox, fenflutrina, fenpropatrina, fenpiritrina, fenvalerato, flubrocitrinato, flucitrinato, flufenprox, flumetrina, fluvalinato, fubfenprox, gamma-cihalotrina, imiprotrina, kadetrina, lambda-cihalotrina, metoflutrina, permetrina (cis-, trans-), fenotrina (isómero 1R-trans), pralletrina, proflutrina, protrifenbuto, piresmetrina, resmetrina, RU 15525, silafluofen, tau-fluvalinato, teflutrina, teraletrina, tetrametrina (isómero 1R), tralometrina, transflutrina, ZXI 8901, piretrinas (piretro)
- DDT
- oxadiazinas,
- por ejemplo indoxacarb
- 10 semicarbazonas,
- por ejemplo metaflumizona (BAS3201)
- Agonistas/antagonistas de los receptores de acetilcolina
- cloronicotinilos,
- por ejemplo acetamiprid, clotianidina, dinotefuran, imidacloprid, nitenpiram, nitiazina, tiacloprid, tiametoxam
- 15 nicotina, bensultap, cartap
- Moduladores de los receptores de acetilcolina
- espinosinas,
- por ejemplo espinosad
- Antagonistas del canal de cloruro controlado por GABA
- 20 organoclorados,
- por ejemplo camfeclor, clordane, endosulfan, gamma-HCH, HCH, heptaclor, lindano, metoxiclor
- fiproles,
- por ejemplo acetoprol, etiprol, fipronilo, pirafluprol, piriprol, vaniliprol
- Activadores del canal de cloruro
- 25 mectinas,
- por ejemplo abamectina, emamectina, emamectina-benzoato, ivermectina, milbemicina
- Miméticos de hormonas de los juveniles,
- por ejemplo diofenolan, epofenonano, fenoxicarb, hidropreno, kinopreno, metopreno, piriproxifeno, tripreno
- Agonistas/alteradores de ecdisona
- 30 diacilhidrazinas,
- por ejemplo cromafenozida, halofenozida, metoxifenozida, tebufenozida
- Inhibidores de la biosíntesis de quitinas
- benzoilureas,
- por ejemplo bistrifluron, clofluazuron, diflubenzuron, fluazuron, flucicloxuron, flufenoxuron, hexaflumuron, lufenuron, novaluron, noviflumuron, penfluron, teflubenzuron, triflumuron
- 35 buprofezina
- ciromazina
- Inhibidores de la fosforilación oxidativa, alteradores de ATP
- diafentiuron
- 40 compuestos de organotina,
- por ejemplo azociclotina, cihexatina, óxido de fenbutatina

- Desacopladores de la fosforilación oxidativa que actúan interrumpiendo el gradiente de protones H
- pirroles,
  - por ejemplo clorfenapir
  - dinitrofenoles,
  - 5 por ejemplo binapacirl, dinobuton, dinocap, DNOC
- Inhibidores del transporte de electrones en el sitio I
- METI,
  - por ejemplo fenazaquin, fenpiroximato, pirimidifen, piridaben, tebufenpirad, tolfenpirad
  - hidrametilnon
  - 10 dicofol
- Inhibidores del transporte de electrones en el sitio II
- rotenona
- Inhibidores del transporte de electrones en el sitio III
- acequinocilo, fluacrypirim
  - 15 Alteradores microbianos de la membrana intestinal de los insectos
- Cepas de *Bacillus thuringiensis*
- Inhibidores de la síntesis de lípidos
- Acidos tetrónicos,
  - por ejemplo espiroclufen, espiromesífeno
  - 20 ácidos tetrámicos,
  - por ejemplo espirotetramat
- Carboxamidas,
- por ejemplo flonicamid
- Agonistas octopaminérgicos,
- 25 por ejemplo amitraz
- Inhibidores de ATPasa estimulada por magnesio,
- propargita
- Efectores de los receptores de rianodina,
- a) dicarboxamidas del ácido benzoico,
  - 30 por ejemplo flubendiamida
  - b) antranilamidas, por ejemplo
- rinaxipir (3-bromo-N-(4-cloro-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]fenil)-1-(3-cloropiridin-2-il)-1H-pirazol-5-
  - carboxamida)
- Análogos de nereistoxina,
- 35 por ejemplo tiociclam hidrógeno oxalato, tiosultap-sodio
- Sustancias biológicas, hormonas o feromonas
- azadiractina, *Bacillus spp.*, *Beauveria spp.*, codlemona, *Metarrhizium spp.*, *Paecilomyces spp.*,

thuringiensina, *Verticillium spp.*

Principios activos con mecanismos de acción desconocidos o inespecíficos

fumigantes,  
por ejemplo fosfuro de aluminio, bromuro de metilo, fluoruro de sulfurilo

5 sustancias antialimentarias,  
por ejemplo cryolita, flonicamida, pimetrozina

Inhibidores del crecimiento de acáridos,  
por ejemplo clofentezina, etoxazol, hexitiazox

10 amidoflumet, benclotiaz, benzoximato, bifenazato, bromopropilato, buprofezina, quinometionat, clordimeform, clorobencilato, cloropicrina, clotiazoben, ciclopreno, ciflumetofen, diciclanilo, fenoxacrim, fentripanilo, flubencimina, flufenerim, flutenzina, gossyplure, hidrametilnona, japonilure, metoxadiazona, petróleo, butóxido de piperonilo, oleato sódico, piridalilo, sulfluramida, tetradifon, tetrasul, triaraten, verbutin.

También es posible mezclar con otros principios activos conocidos, tales como herbicidas, fertilizantes, reguladores del crecimiento, protectores, semioquímicos o si no con agentes para mejorar las propiedades de las plantas.

15 Cuando se usan como insecticidas, los principios activos/combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención además pueden estar presentes en sus formulaciones disponibles comercialmente y en las formas de uso, preparadas a partir de estas formulaciones, en forma de una mezcla con agentes sinérgicos. Los agentes sinérgicos son compuestos que aumentan la acción de los principios activos, sin que sea necesaria la adición del agente sinérgico para que sea activo.

20 Cuando se usan como insecticidas, los principios activos/combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención además pueden estar presentes en sus formulaciones disponibles comercialmente y en las formas de uso, preparadas a partir de estas formulaciones, en forma de una mezcla con inhibidores que reducen la degradación del principio activo después de usar en el entorno de la planta, en la superficie de partes de plantas o en los tejidos de las plantas.

25 El contenido en compuesto de las formas de uso preparadas a partir de las formulaciones disponibles comercialmente puede variar dentro de márgenes muy amplios. La concentración de principio activo de las formas de uso puede ser de 0,00000001 a 95 % en peso de principio activo, preferentemente entre 0,00001 y 1 % en peso.

Los compuestos se emplean de una forma habitual adecuada para las formas de uso.

30 Tal como se ha mencionado ya anteriormente, es posible tratar todas las plantas y sus partes de acuerdo con la invención. En una realización preferente, se tratan especies de plantas silvestres y variedades de plantas de cultivo, o las que se obtienen mediante procedimientos de reproducción biológicos convencionales, tales como entrecruzamiento o fusión con protoplastos, y sus partes. En una realización preferente adicional, se tratan plantas transgénicas y variedades de plantas de cultivo obtenidas mediante procedimientos de ingeniería genética, dado el caso combinados con procedimientos convencionales (Organismos genéticamente modificados) y sus partes. Los términos "partes", "partes de plantas" y "partes de la planta" se han explicado anteriormente.

35 De forma particularmente preferente, las plantas de las variedades de plantas de cultivo que estén en cada caso disponibles comercialmente o en uso se tratan de acuerdo con la invención. Las variedades de plantas de cultivo se deben entender como que significan plantas que tienen propiedades novedosas ("características") que se han obtenido mediante reproducción convencional, mediante mutagénesis o mediante técnicas de ingeniería genética. Estas pueden ser variedades de plantas de cultivo, biotipos o genotipos.

40 Dependiendo de la especie de planta o de las variedades de plantas de cultivo, su localización y condiciones de crecimiento (tierra, clima, periodo de vegetación, dieta), el tratamiento de acuerdo con la invención puede provocar también efectos superaditivos ("sinérgicos"). Así, por ejemplo, es posible una proporción de aplicación reducida y/o una ampliación del espectro de actividad y/o un aumento de la actividad de las sustancias y composiciones que pueden usarse de acuerdo con la invención, mejor crecimiento de la planta, mayor tolerancia a temperaturas altas o bajas, mayor tolerancia a la sequía o al contenido en sales del agua o la tierra, mayor floración, mayor facilidad de recolección, maduración acelerada, mayores rendimientos de la cosecha, mayor calidad y/o un mayor valor nutricional de los productos recolectados, mejor estabilidad y/o capacidad de procesado de los productos recolectados, que excedan los efectos que realmente debían esperarse.

50 Las plantas transgénicas o variedades de plantas de cultivo (obtenidas mediante ingeniería genética) que deben tratarse preferentemente de acuerdo con la invención incluyen todas las plantas que, gracias a la modificación genética, reciban material que confiera características ventajosas útiles a estas plantas. Ejemplos de dichas características son mejor crecimiento de la planta, mayor tolerancia a temperaturas altas o bajas, mayor tolerancia a la sequía o al contenido en sales del agua o la tierra, mayor floración, mayor facilidad de recolección, maduración

acelerada, mayores rendimientos de la cosecha, mayor calidad y/o un mayor valor nutricional de los productos recolectados, mejor estabilidad y/o capacidad de procesamiento de los productos recolectados. Ejemplos adicionales y particularmente enfatizados de dichas características son una mejor defensa de las plantas contra plagas animales y microbianas, tales como contra insectos, acáridos, hongos fitopatógenos, bacterias y/o virus, y también mayor tolerancia de las plantas a ciertos principios activos como herbicidas. Ejemplos de plantas transgénicas que pueden mencionarse son las plantas de cultivo importantes, tales como cereales (trigo, arroz), maíz, soja, patatas, remolacha azucarera, tomates, guisantes y otras variedades vegetales, algodón, tabaco, colza y también plantas frutales (con frutas como manzanas, peras, cítricos y uvas) y se enfatiza particularmente al maíz, soja, patatas, algodón, tabaco y colza. Las características que se enfatizan son en particular mayor defensa de las plantas contra insectos, arácnidos, nemátodos y babosas y caracoles gracias a las toxinas formadas en las plantas, en particular las formadas en las plantas mediante el material genético de *Bacillus thuringiensis* (por ejemplo por los genes CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c, Cry2Ab, Cry3Bb y CryIF y también sus combinaciones) (a las que se denomina “plantas Bt” a continuación). Las características que también se enfatizan de forma particular son la mayor defensa de las plantas contra hongos, bacterias y virus mediante una resistencia sistémica adquirida (SAR), genes de sistemina, fitoalexinas, elicitores y de resistencia y las proteínas y toxinas que se expresan de forma correspondiente. Las características que se enfatizan además de forma particular son la mayor tolerancia de las plantas a ciertos principios activos como herbicidas, por ejemplo imidazolinonas, sulfonilureas, glifosato o fosfinotricina (por ejemplo el gen “PAT”). Los genes que confieren las características deseadas en cuestión también pueden estar presentes combinadas entre sí en las plantas transgénicas. Ejemplos de “plantas Bt” que pueden mencionarse son variedades de maíz, variedades de algodón, variedades de soja y variedades de patatas que se venden con los nombres comerciales de YIELD GARD® (por ejemplo maíz, algodón, soja), KnockOut® (por ejemplo maíz), StarLink® (por ejemplo maíz), Bollgard® (algodón), Nucotn® (algodón) y NewLeaf® (patata). Ejemplos de plantas tolerantes a herbicidas que pueden mencionarse son variedades de maíz, variedades de algodón y variedades de soja que se venden con los nombres comerciales de Roundup Ready® (tolerancia a glifosato, por ejemplo maíz, algodón, soja), Liberty Link® (tolerancia a fosfinotricina, por ejemplo colza), IMI® (tolerancia a imidazolinonas) y STS® (tolerancia a sulfonilureas, por ejemplo maíz). Las plantas resistentes a herbicidas (plantas reproducidas de forma convencional para la tolerancia a herbicida) que pueden mencionarse incluyen las variedades que se venden con el nombre Clearfield® (por ejemplo maíz). Por supuesto, estas afirmaciones también se aplican a las variedades de plantas de cultivo que tienen estas características genéticas o características genéticas que todavía deben desarrollarse, variedades de plantas de cultivo que se desarrollarán y/o comercializarán en el futuro.

Las plantas que se enumeran pueden tratarse de acuerdo con la invención de una forma particularmente ventajosa con los compuestos de la fórmula general I y/o las mezclas de principios activos de acuerdo con la invención. Los intervalos preferentes mencionados anteriormente para los principios activos o sus mezclas también son aplicables al tratamiento de estas plantas. Se otorga énfasis particular al tratamiento de plantas con los compuestos o mezclas que se mencionan específicamente en el presente texto.

Los principios activos/composiciones de principios activos de acuerdo con la invención actúan no sólo contra plagas de plantas, de higiene o de productos almacenados, si no también en el sector de la medicina veterinaria contra parásitos animales (ectoparásitos y endoparásitos), tales como garrapatas duras, garrapatas blandas, ácaros de la sarna, ácaros de las hojas, moscas (que pican y chupan), larvas de moscas parásitas, piojos, piojos del pelo, piojos de las plumas y pulgas. Estos parásitos incluyen:

Del orden de los Anoplurida, por ejemplo, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp., *Phtirus* spp., *Solenopotes* spp.

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

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

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

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

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

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

Del orden de los Actinedida (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.

- 5 Los principios activos/composiciones de principios activos de la fórmula (I) de acuerdo con la invención también son adecuados para controlar artrópodos que infestan al ganado productivo, tal como, por ejemplo, vacuno, ovino, caprino, caballar, porcino, burros, camellos, búfalos, conejos, pollos, pavos, patos, gansos y abejas, otros animales de compañía, tales como, por ejemplo, perros, gatos, pájaros enjaulados y peces de acuario y también los denominados animales de laboratorio, tales como, por ejemplo, hámsteres, cobayas, ratas y ratones. Mediante el control de estos artrópodos, deberían reducirse los casos de muerte y la reducción de la productividad (de carne, leche, lana, pieles, huevos, miel, etc.) de forma que sea posible la cría de animales más económica y más fácil mediante el uso de los principios activos de acuerdo con la invención.

- 10 Los principios activos/composiciones de principios activos de acuerdo con la invención se usan en el sector veterinario y en la cría de animales de forma conocida mediante la administración enteral en forma, por ejemplo, de comprimidos, cápsulas, pociones, brebajes, gránulos, pastas, bolos, el procedimiento de suministro con la comida y supositorios, mediante administración parenteral, tal como, por ejemplo, mediante inyección (intramuscular, subcutánea, intravenosa, intraperitoneal y similares), implantes, mediante administración parenteral, mediante uso dérmico en forma, por ejemplo, de inmersión o baño, pulverización, vertido y aplicación en gotas, lavado y espolvoreado, y también con ayuda de artículos moldeados que contienen el principio activo, tales como collares, etiquetas lobulares, etiquetas para la cola, bandas para las patas, ronzales, dispositivos de marcado y similares.

Cuando se usan para el ganado vacuno, aviar, animales de compañía y similares, los principios activos de la fórmula (I) pueden usarse como formulaciones (por ejemplo polvos, emulsiones, composiciones fluyentes), que comprenden los principios activos en una cantidad de 1 a 80 % en peso, directamente o después de una dilución de 100 a 10.000 veces, o pueden usarse como baño de sustancia química.

- 25 Además se ha encontrado que los compuestos/composiciones de principios activos de acuerdo con la invención también tienen una potente acción insecticida contra insectos que destruyen los materiales industriales.

Los siguientes insectos pueden mencionarse como ejemplos y como preferentes, pero sin ninguna limitación:

- 30 Escarabajos, tales como *Hylotrupes bajulus*, *Chlorophorus pilosis*, *Anobium punctatum*, *Xestobium rufovillosum*, *Ptilinus pecticornis*, *Dendrobium pertinex*, *Ernobium mollis*, *Priobium carpini*, *Lyctus brunneus*, *Lyctus africanus*, *Lyctus planicollis*, *Lyctus linearis*, *Lyctus pubescens*, *Trogoxylon aequale*, *Minthes rugicollis*, *Xyleborus spp.*, *Tryptodendron spp.*, *Apate monachus*, *Bostrychus capucins*, *Heterobostrychus brunneus*, *Sinoxylon spp.*, *Dinoderus minutus*;

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

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

Pececillos de plata, tales como *Lepisma saccharina*.

- 40 Materiales industriales en el presente caso debe entenderse como que significa materiales no vivos, tales como, preferentemente, plásticos, adhesivos, colas, papeles y cartones, cuero, madera y productos de madera procesados y composiciones de recubrimiento.

Los materiales a proteger de forma muy particularmente preferente contra el ataque de insectos son madera y productos de madera procesados.

La madera y los productos de madera procesados que pueden protegerse mediante la composición de acuerdo con la invención o sus mezclas que comprenden dicha composición debe entenderse que significa, por ejemplo:

- 45 Los productos de madera procesada para la construcción, vigas de madera, traviesas de las vías del tren, componentes de puentes, muelles, vehículos de madera, cajas, palets, contenedores, postes de teléfono, chapados de madera, ventanas y puertas hechas de madera, tableros, DM, artículos de ebanistería, o productos de madera que se usan bastante generalmente en la construcción de casas o en ebanistería.

- 50 Los principios activos pueden usarse como tales, en forma de concentrados o generalmente en formulaciones habituales, tales como polvos, gránulos, soluciones, suspensiones, emulsiones o pastas.

Las formulaciones que se mencionan pueden prepararse de un modo conocido per se, por ejemplo mezclando los principios activos con al menos un disolvente o diluyente, emulsionante, dispersante y/o aglutinante o fijante, repelente al agua, dado el caso secantes y estabilizadores contra los rayos UV y, dado el caso, colorantes y pigmentos y otros adyuvantes del procesamiento.

Las composiciones o concentrados de insecticidas que se usan para la protección de madera y materiales de madera comprenden el principio activo de acuerdo con la invención en una concentración de 0,0001 a 95 % en peso, en particular de 0,001 a 60 % en peso.

5 La cantidad de las composiciones o concentrados que se emplea depende de la especie y la presencia de los insectos y del medio. La proporción de aplicación óptima puede determinarse en cada caso mediante una serie de pruebas. Sin embargo, en general, es suficiente emplear de 0,0001 a 20 % en peso, preferentemente de 0,001 a 10 % en peso, del principio activo, en base al material a proteger.

10 El disolvente y/o diluyente que se usa es un disolvente o mezcla de disolventes organoquímico y/o un disolvente o mezcla de disolventes organoquímicos oleosos o de tipo oleoso de baja volatilidad y/o un disolvente o mezcla de disolventes organoquímicos polares y/o agua y, dado el caso, un emulsionante y/o agente humectante.

15 Los disolventes organoquímicos que preferentemente se emplean con disolventes oleosos o de tipo oleoso que tiene un número de evaporación superior a 35 y una temperatura de desprendimiento de gases superior a 30 °C, preferentemente superior a 45 °C. Se usan como tales disolventes oleosos o de tipo oleoso, que tienen una volatilidad baja y son insolubles en agua, aceites minerales adecuados o sus fracciones aromáticas, o mezclas de disolventes que contienen aceites minerales, preferentemente aguarrás, petróleo y/o alquilbenceno.

Se usan ventajosamente aceites minerales con un intervalo de ebullición de 170 a 220 °C, aguarrás con un intervalo de ebullición de 170 a 220 °C, aceite extraligero con un intervalo de ebullición de 250 a 350 °C, petróleo o aromáticos de intervalo de ebullición de 160 a 280 °C, esencia de trementina y similares.

20 En una realización preferente se usan hidrocarburos alifáticos líquidos con un intervalo de ebullición de 180 a 210 °C o mezclas con puntos de ebullición elevados de hidrocarburos alifáticos y aromáticos con un intervalo de ebullición de 180 a 220 °C y/o aceite extraligero y/o monocloronaftaleno, preferentemente  $\alpha$ -monocloronaftaleno.

25 Los disolventes orgánicos oleosos o de tipo oleoso de baja volatilidad que tienen un número de evaporación superior a 35 y una temperatura de desprendimiento de gases superior a 30 °C, preferentemente superior a 45 °C, pueden sustituirse parcialmente por disolventes organoquímicos de volatilidad alta o media, con la condición de que la mezcla de disolventes también tenga un número de evaporación superior a 35 y una temperatura de desprendimiento de gases superior 30 °C, preferentemente superior a 45 °C, y que la mezcla de insecticida/fungicida sea soluble o emulsionable en esta mezcla de disolventes.

30 En una realización preferente se sustituye parte del disolvente o de la mezcla de disolventes organoquímicos o un disolvente o mezcla de disolventes organoquímicos polares alifáticos. Se usan preferentemente disolventes organoquímicos alifáticos que tienen grupos hidroxilo y/o éster y/o éter, tales como, por ejemplo, glicoléteres, ésteres y similares.

35 Los aglutinantes organoquímicos que se usan dentro del alcance de la presente invención son las resinas sintéticas y/o aceites secantes aglutinantes que son conocidos per se y pueden diluirse con agua y/o son solubles o dispersables o emulsionables en los disolventes organoquímicos que se emplean, en particular los aglutinantes compuestos por, o que comprenden, una resina de acrilato, una resina de vinilo, por ejemplo acetato de polivinilo, resina de poliéster, resina de policondensación o poliadición, resina de poliuretano, resina alquídica o resina alquídica modificada, resina de fenol, resina de hidrocarburos, tales como resina de indeno/cumarona, resina de silicona, aceites vegetales y/o secantes y/o aglutinantes físicamente secantes con base de resina natural y/o sintética.

40 La resina sintética que se usa como aglutinante puede emplearse en forma de una emulsión, dispersión o solución. También puede usarse hasta el 10 % en peso de bitumen o de sustancias bituminosas como aglutinantes. Además, pueden emplearse colorantes, pigmentos, repelentes de agua, sustancias que enmascaran el olor e inhibidores o anticorrosivos conocidos per se y similares.

45 La composición o el concentrado comprende preferentemente, de acuerdo con la invención, al menos una resina alquídica o una resina alquídica modificada y/o un aceite vegetal secante como aglutinante organoquímico. Preferentemente de acuerdo con la invención se usan resinas alquídicas con un contenido en aceite de más del 45 % en peso, preferentemente de 50 a 68 % en peso.

50 Todos o algunos de los aglutinantes mencionados anteriormente pueden sustituirse por un fijante (mezcla) o un plastificante (mezcla). Se pretende que estos aditivos eviten la volatilización de los principios activos y la cristalización o precipitación. Sustituyen preferentemente del 0,01 al 30 % del aglutinante (en base al 100 % de aglutinante empleado).

55 Los plastificantes tienen su origen en las clases químicas de los ésteres ftálicos, tales como ftalato de dibutilo, ftalato de dioctilo o ftalato de bencilbutilo, los ésteres fosfóricos, tales como fosfato de tributilo, los ésteres adípicos, tales como adipato de di(2-etilhexilo), los estearatos, tales como estearato de butilo o estearato de amilo, los oleatos, tales como oleato de butilo, los ésteres de gliceroles o los ésteres de glicoles con pesos moleculares relativamente elevados, ésteres de gliceroles y ésteres p-toluenosulfónicos.

Los fijantes químicamente se basan en los polivinilalquiléteres, tales como, por ejemplo, polivinilmetiléter, o cetonas, tales como benzofenona o etilenbenzofenona.

5 Particularmente adecuado como disolvente o diluyente también es el agua, dado el caso en forma de una mezcla con uno o más de los disolventes organoquímicos o diluyentes, emulsionantes y dispersantes mencionados anteriormente.

De forma particular, una protección eficaz de la madera se logra mediante procedimientos de impregnación industriales a gran escala, por ejemplo procedimientos a vacío, a doble vacío o a presión.

Las composiciones listas para usar pueden comprender, dado el caso, otros insecticidas y, dado el caso, además uno o más fungicidas.

10 Los componentes adicionales adecuados que pueden mezclarse son, preferentemente, los insecticidas y fungicidas que se mencionan en el documento WO 94/29 268. Los compuestos que se mencionan en ese documento son expresamente parte de la presente solicitud de patente.

15 Los componentes preferentes de forma muy particular que pueden mezclarse son insecticidas, tales como clorpirifos, foxim, silafluofin, alfametrina, ciflutrina, cipermetrina, deltametrina, permetrina, imidacloprid, NI-25, flufenoxuron, hexaflumuron, transflutrina, tiacloprida, metoxifenoxida, triflumuron, clotianidina, espinosad, teflutrina,

y fungicidas, tales como epoxiconazol, hexaconazol, azaconazol, propiconazol, tebuconazol, ciproconazol, metconazol, imazalilo, diclorfluanid, tolilfluanid, butilcarbamato de do-2-propinilo, N-octil-isotiazolin-3-ona y 4,5-dicloro-N-octilisotiazolin-3-ona.

20 Los compuestos de acuerdo con la invención pueden emplearse al mismo tiempo para proteger de las incrustaciones a objetos que están en contacto con agua salada o salobre, en particular cascos, mallas, redes, edificios, amarraderos y sistemas de señalización.

25 Las incrustaciones por Oligochaeta sésiles, tales como Serpulidae, y de conchas y especies del grupo de los Ledamorpha (percebes), tales como diversas especies de Lepas y Scalpellum, o por especies del grupo de los Balanomorpha (balanos), tales como especies de Balanus o Pollicipes, aumenta la tracción por fricción de los barcos y como consecuencia provoca un notable aumento de los costes de operación debido a un mayor consumo de energía y además un acceso frecuente al dique seco.

Aparte de las incrustaciones por algas, por ejemplo de Ectocarpus sp. y Ceramio sp., las incrustaciones por grupos Entomostraka sésiles, que se conocen con el término genérico de Cirripedia (crustáceos cirrípedos), son de importancia particular.

30 Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que los compuestos de acuerdo con la invención, solos o combinados con otros principios activos, presentan una acción antiincrustación sobresaliente.

35 Usando los compuestos de acuerdo con la invención, solos o combinados con otros principios activos, permite evitar el uso de metales pesados tales como, por ejemplo, en los sulfuros de bis(trialquilestaño), laurato de tri-*n*-butilestaño, cloruro de tri-*n*-butilestaño, óxido de cobre(I), cloruro de trietilestaño, tri-*n*-butil-(2-fenil-4-clorofenoxi)estaño, óxido de tributilestaño, disulfuro de molibdeno, óxido de antimonio, titanato de butilo polimérico, cloruro de fenil(bispiridina)bismuto, fluoruro de tri-*n*-butilestaño, etilenbistiocarbamato de etileno, dimetilditiocarbamato de cinc, etilembistiocarbamato de cinc, sales de cinc y sales de cobre de 1-óxido de 2-piridinatiol, etilembistiocarbamato de bisdimetilditiocarbamoilcinc, óxido de cinc, etilenbisditiocarbamato de cobre(I), tiocianato de cobre, naftenato de cobre y haluros de tributilestaño, o reducir la concentración de estos compuestos de forma sustancial.

40 Dado el caso, las pinturas antiincrustaciones listas para usar pueden comprender además otros principios activos, preferentemente algicidas, fungicidas, herbicidas, molusquicidas, u otros principios activos antiincrustaciones.

Preferentemente los componentes adecuados combinados con las composiciones antiincrustaciones de acuerdo con la invención son:

45 algicidas tales como

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

fungicidas tales como

50 S,S-dióxido de ciclohexilamida del ácido benzo[*b*]tiofencarboxílico, diclofluanida, fluorfolpet, butilcarbamato de 3-yodo-2-propinilo, tolilfluanida y azoles tales como

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

molusquicidas tales como

acetato de fentina, metaldehído, metiocarb, niclosamid, tiodicarb y trimetacarb, quelatos de Fe ;

o principios activos antiincrustaciones convencionales tales como

5 4,5-dicloro-2-octil-4-isotiazolin-3-ona, sulfona de diyodometilparatriló, 2-(N,N-dimetiltiocarbamoilitio)-5-nitrotiazilo, potasio, cobre, sales de sodio y cinc de 1-óxido de 2-piridinatiol, piridintrifenilborano, tetrabutildiestannoxana, 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)-piridina, 2,4,5,6-tetracloroisofalonitrilo, disulfuro de tetrametiluram y 2,4,6-triclorofenilmaleimida.

10 Las composiciones antiincrustaciones que se usan comprenden el principio activo de acuerdo con la invención de los compuestos de acuerdo con la invención en una concentración de 0,001 a 50 % en peso, en particular de 0,01 a 20 % en peso.

Asimismo, las composiciones antiincrustaciones de acuerdo con la invención comprenden los componentes acostumbrados tales como, por ejemplo, los que se describen en Ungerer, *Chem. Ind.* 1985, 37, 730-732 y Williams, *Antifouling Marine Coatings*, Noyes, Park Ridge, 1973.

15 Además de los principios activos algicidas, fungicidas, molusquicidas y principios activos insecticidas de acuerdo con la invención, las pinturas antiincrustaciones comprenden, en particular, aglutinantes.

20 Los ejemplos de aglutinantes reconocidos son cloruro de polivinilo en un sistema de disolventes, caucho clorado en un sistema de disolventes, resinas acrílicas en un sistema de disolventes, en particular en un sistema acuoso, sistemas de copolímeros 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 secantes tales como aceite de linaza, ésteres de resina o resinas endurecidas modificadas combinadas con compuestos de alquitrán o bitúmenes, asfalto y epoxi, cantidades pequeñas de clorocaucho, polipropileno clorado y resinas de vinilo.

25 Dado el caso, las pinturas comprenden también pigmentos inorgánicos, pigmentos o colorantes orgánicos que son preferentemente insolubles en agua salada. Las pinturas pueden comprender además materiales tales como rosina para permitir la liberación controlada de los principios activos. Además, las pinturas pueden comprender plastificantes, modificadores que afectan a las propiedades reológicas y otros constituyentes convencionales. Los compuestos de acuerdo con la invención o las mezclas mencionadas anteriormente también pueden incorporarse a sistemas antiincrustaciones de autopulido.

30 Los principios activos también son adecuados para controlar plagas animales, en particular insectos, arácnidos y acáridos, que se encuentran en los espacios cerrados, tales como, por ejemplo, viviendas, fábricas, oficinas, cabinas de vehículos y similares. Pueden emplearse en productos insecticidas para el hogar para controlar estas plagas solos o combinados con otros principios activos y adyuvantes. Son activos contra especies sensibles y resistentes y contra todas las etapas de desarrollo. Estas plagas incluyen:

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

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

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

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

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

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

Del orden de los Chilopoda, por ejemplo, *Geophilus* spp.

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

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

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

Del orden de los Dermaptera, por ejemplo, *Forficula auricularia*.

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

Del orden de los Psocoptera, por ejemplo, Lepinatus spp., Liposcelis spp.

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

5 Del orden de los 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 carnaria, Simulium spp., Stomoxys calcitrans, Tipula paludosa.

10 Del orden de los Lepidoptera, por ejemplo, Achroia grisella, Galleria mellonella, Plodia interpunctella, Tinea cloacella, Tinea pellionella, Tineola bisselliella.

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

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

15 Del orden de los Anoplura, por ejemplo, Pediculus humanus capitis, Pediculus humanus corporis, Phthirus pubis.

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

20 Se usan en el sector de los insecticidas domésticos, solos o combinados con otros principios activos adecuados, tales como ésteres fosfóricos, carbamatos, piretroides, neonicotinoides, reguladores del crecimiento o principios activos de otras clases conocidas de insecticidas.

25 Se usan en aerosoles, productos pulverizados sin presión, por ejemplo pulverizadores de bomba y atomizadores, sistemas de nebulización automáticos, nebulizadores, espumas, geles, productos para evaporadoras con comprimidos para evaporadoras de celulosa o polímero, evaporadoras de líquidos, evaporadoras de geles y membranas, evaporadoras propulsadas por propelentes, sistemas de evaporación que no emplean energía o pasivos, tiras para polillas, bolsas para polillas y geles para polillas, en forma de gránulos o polvos, en cebos para extender o en estaciones de cebos.

30 Los principios activos/combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención pueden usarse también como defoliantes, secantes, para eliminar rastrojos y como herbicidas. Por malas hierbas en su sentido más amplio se entiende que significa todas las plantas que crecen en lugares en los que no se desea que crezcan. Si las sustancias de acuerdo con la invención actúan como herbicidas no selectivos o selectivos depende esencialmente de la tasa de aplicación.

Los principios activos/combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención pueden usarse, por ejemplo, en las siguientes plantas:

35 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.

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

45 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.

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

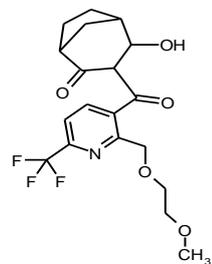
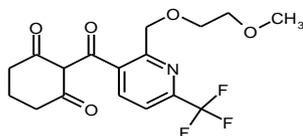
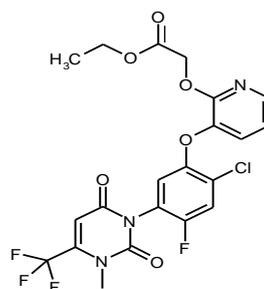
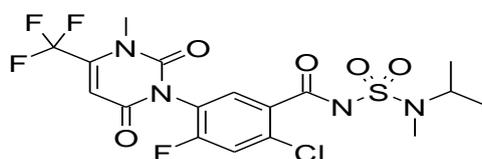
50 Sin embargo, el uso de los principios activos/combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención no se restringe en modo alguno a estos géneros, si no que se extiende del mismo modo a otras plantas.

Dependiendo de la concentración, los principios activos/combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención son adecuados para el control no selectivo de malas hierbas, por ejemplo, en terrenos industriales y vías

- 5 férreas y en caminos y localizaciones con y sin árboles. Del mismo modo, los principios activos de acuerdo con la invención pueden emplearse para controlar malas hierbas en cultivos perennes, por ejemplo bosques, plantaciones de árboles ornamentales, huertos, viñedos, plantaciones de cítricos, plantaciones de nueces, plantaciones de bananas, plantaciones de café, plantaciones de té, plantaciones de caucho, plantaciones de aceite de palma, plantaciones de cocos, plantaciones de frutas blandas y campos de lúpulo, en césped, tepes y pastos y para el control selectivo de malas hierbas en cultivos anuales.
- 10 Los compuestos de la fórmula (I)/combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención tienen una potente actividad herbicida y un amplio espectro de actividad cuando se usan en la tierra y en partes aéreas de las plantas. En cierta medida, también son adecuadas para el control selectivo de malas hierbas monocotiledóneas y dicotiledóneas en cultivos de monocotiledóneas y dicotiledóneas, tanto preemergencia como postemergencia.
- 15 A ciertas concentraciones o proporciones de aplicación, los principios activos/combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención también pueden emplearse para controlar plagas de animales y enfermedades fúngicas o bacterianas en vegetales. Dado el caso, también pueden usarse como intermedios o precursores para la síntesis de otros principios activos.
- 20 Los principios activos/combinaciones de principios activos pueden convertirse en las formulaciones acostumbradas, tales como soluciones, emulsiones, polvos humectables, suspensiones, polvos, agentes de espolvoreo, pastas, polvos solubles, gránulos, concentrados de suspoemulsión, materiales naturales y sintéticos impregnados con principio activo, y cápsulas muy finas en sustancias poliméricas.
- 25 Estas formulaciones se producen de forma conocida, por ejemplo mezclando los principios activos con cargas, es decir los disolventes líquidos y/o vehículos sólidos, dado el caso con el uso de tensioactivos, es decir emulsionantes y/o dispersantes y/o formadores de espumas.
- Si la carga que se usa es de agua, también es posible usar, por ejemplo, disolventes orgánicos tales como disolventes auxiliares. Los disolventes líquidos adecuados son esencialmente: aromáticos tales como xileno, tolueno o alquilnaftalenos, hidrocarburos aromáticos clorados y alifáticos clorados tales como clorobencenos, cloroetileno o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano o parafinas, por ejemplo fracciones de petróleo, aceites minerales y vegetales, alcoholes tales como butanol o glicol y también sus éteres y ésteres, cetonas tales como acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona o ciclohexanona, disolventes muy polares tales como sulfóxido de dimetilo, y también agua.
- 30 Vehículos sólidos adecuados son: por ejemplo sales de amonio y minerales naturales molidos tales como caolinas, arcillas, talco, tiza, cuarzo, atapulgita, montmorilonita o tierra de diatomeas, y minerales sintéticos molidos tales como sílice de alta dispersión, alumbre y silicatos; vehículos sólidos adecuados para los gránulos son: por ejemplo rocas naturales machacadas y fraccionadas, tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita y dolomita, y también gránulos sintéticos de polvos inorgánicos y orgánicos, y gránulos de material orgánico tal como serrín, cáscara de coco, mazorcas de maíz y tallos de tabaco; emulsionantes y/o formadores de espuma adecuados son:
- 35 por ejemplo emulsionantes no iónicos y aniónicos tales como ésteres de ácidos grasos de polioxietileno, éteres de alcoholes grasos de polioxietileno, por ejemplo éteres de alquilarilpoliglicol, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de arilo, o si no hidrolizados de proteínas; dispersantes adecuados son: por ejemplo líquidos de desecho de lignosulfito y metilcelulosa.
- 40 En las formulaciones pueden usarse agentes de adherencia tales como carboximetilcelulosa y polímeros naturales y sintéticos en forma de polvos, gránulos o dispersiones poliméricas, tales como goma arábiga, alcohol de polivinilo y acetato de polivinilo, y también fosfolípidos naturales tales como cefalinas y lecitinas, y fosfolípidos sintéticos. Otros aditivos posibles son aceites minerales y vegetales.
- 45 Es posible usar colorantes tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo óxido de hierro, óxido de titanio y azul de Prusia, y colorantes orgánicos, tales como colorantes de alizarina, colorantes de azo y colorantes de ftalocianina metálicos, y nutrientes en traza tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y cinc.
- Las formulaciones generalmente comprenden entre 0,1 y 95 por ciento en peso de principio activo, preferentemente entre 0,5 y 90 %.
- 50 Los principios activos/combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención, como tales o en sus formulaciones, también pueden usarse con fines de control de malas hierbas como mezcla con herbicidas conocidos y/o con sustancias que mejoran la tolerancia de las plantas de cultivo ("protectores selectivos"), pudiendo estar en mezclas listas para usar o en mezclas para cisternas. Por lo tanto, también son posibles las mezclas con productos herbicidas que contienen uno o más herbicidas conocidos y un protector selectivo.
- Herbicidas que son adecuados para las mezclas son herbicidas conocidos, por ejemplo
- 55 acetoclor, acifluorfen (-sodio), aclonifen, alaclor, aloxidim (-sodio), ametrina, amicarbazona, amidoclor, amidosulfuron, aminopirialid, anilofos, asulam, atrazina, azafenidin, azimsulfuron, beflubutamid, benazolin (-etil), benfuresato, bensulfuron (-metil), bentazona, bencarbazona, benzofendizona, benzobiclon, benzofenap,

benzoilprop (-etil), bialafos, bifenox, bispiribac (-sodio), bromobutida, bromofenoxim, bromoxinilo, butaclor, butafenacilo (-alil), butroxidim, butilato, cafenstrol, caloxidim, carbetamida, carfentrazone (-etil), clometoxifen, cloramben, cloridazon, clorimuron (-etil), clornitrofen, clorsulfuron, clortoluron, cinidon (-etil), cinmetilin, cinosulfuron, clefoxidim, cletodim, clodinafop (-propargil), clomazona, clomeprop, clopiralid, clopirasulfuron (-metil), cloransulam (-metil), cumyluron, cianazina, cybutrina, cicloato, ciclosulfamuron, cicloxidim, cyhalofop (-butil), 2,4-D, 2,4-DB, desmedipham, diallato, dicamba, diclorprop (-P), diclofop (-metil), diclosulam, dietatil (-etil), difenzoquat, diflufenican, diflufenzopir, dimeturon, dimepiperato, dimetaclor, dimetametrin, dimetenamid, dimexyflam, dinitramina, difenamid, diquat, ditiopir, diuron, dymron, epropodan, EPTC, esprocarb, etalfuralina, etametsulfuron (-metil), etofumesato, etoxifen, etoxisulfuron, etobenzanid, fenoxaprop (-P-etil), fentrazamida, flamprop (-isopropilo, -isopropil-L, -metil), flzasulfuron, florasulam, fluazifop (-P-butil), fluazolato, flucarbazona (-sodio), flufenacet, flumetsulam, flumiclorac (-pentil), flumioxazin, flumipropin, flumetsulam, fluometuron, fluorocloridona, fluoroglycofen (-etil), flupoxam, flupropacilo, flurpirsulfuron (-metilo, -sodio), flurenol (-butil), fluridona, fluroxipir (-butoxipropilo, -meptil), flurprimidol, flurtamona, flutiacet (-metil), flutiamida, fomesafen, foramsulfuron, glufosinato (-amonio), glifosato (-isopropilamonio), halosafen, haloxifop (-etoxietilo, -P-metil), hexazinona, HOK-201, imazametabenz (-metil), imazametapir, imazamic, imazapir, imazaquin, imazetapir, imazosulfuron, yodosulfuron (-metil, -sodio), ioxinilo, isopropalin, isoproturon, isouron, isoxaben, isoxaclortole, isoxaflutole, isoxapirifop, lactofen, lenacilo, linuron, MCPA, mecoprop, mefenacet, mesosulfuron, mesotriona, metamifop, metamitron, metazaclor, metabenziazuron, metobenzuron, metobromuron, (alpha-) metolaclor, metosulam, metoxuron, metribuzin, metsulfuron (-metil), molinato, monolinuron, naproanilide, napropamida, neburon, nicosulfuron, norflurazon, orbencarb, ortosulfamuron, oryzalin, oxadiargilo, oxadiazon, oxasulfuron, oxaziclomefona, oxifluorfen, paraquat, ácido pelargónico, pendimetalin, pendralin, penoxsulam, pentoxazona, fenmedifam, picolinafen, pinoxaden, piperofos, pretilaclor, primisulfuron (-metil), profluzol, prometryn, propaclor, propanilo, propaquizafop, propisoclor, propoxicarbazona (-sodio), propizamida, prosulfocarb, prosulfuron, piraflufen (-etil), pirasulfotol, pirazogilo, pirazolato, pirazosulfuron (-etil), pirazoxifen, piribenzoxim, piributicarb, piridato, piridatol, piriftalida, piriminobac (-metil), pirimisulfan, pirtiobac (-sodio), piroxsulam, piroxasulfona, quinclozac, quinmerac, quincloclamina, quizalofop (-P-etil, -P-tefuril), rimsulfuron, setoxidim, simazina, simetryn, sulcotriona, sulfentrazone, sulfometuron (-metil), sulfosato, sulfosulfuron, tebutam, tebuthiuron, tembotriona, tepaloxidim, terbutilazina, terbutryn, tenilclor, tiaflumida, tiazopir, tidiazimina, tiencarbazonmetilo, tifensulfuron (-metil), tiobencarb, tiocarbazilo, topramezona, tralcoxidim, trialato, triasulfuron, tribenuron (-metil), triclopir, tridifano, trifluralin, trifloxisulfuron, triflusulfuron (-metil), tritosulfuron y

30



También es posible mezclar con otros principios activos conocidos, tales como fungicidas, insectidas, acaricidas, nematocidas, repelentes de pájaros, nutrientes vegetales y acondicionadores de la tierra.

35 Los principios activos/combinaciones de principios activos pueden aplicarse tal cual, en forma de sus formulaciones o de las formas de uso preparadas a partir de ellos mediante dilución adicional, tales como soluciones,

suspensiones, emulsiones, polvos, pastas y gránulos listos para usar. Se aplican de la forma habitual, por ejemplo vertiendo, pulverizando, atomizando, repartiendo.

Los principios activos/combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención pueden aplicarse tanto antes como también después de la emergencia de las plantas. También pueden incorporarse a la tierra antes de plantar.

- 5 La proporción de aplicación del principio activo puede variar dentro de un intervalo sustancial. Esencialmente, depende de la naturaleza del efecto que se desee. En general, las proporciones de aplicación son de entre 1 g y 10 kg de principio activo por hectárea de área de tierra, preferentemente entre 5 g y 5 kg por ha.

- 10 El efecto ventajoso de la tolerancia con las plantas de cultivo de las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención es particularmente pronunciado a ciertas proporciones de concentración. Sin embargo, las proporciones en peso de los principios activos en las combinaciones de principios activos pueden variar en intervalos relativamente amplios. En general, están presentes de 0,001 a 1000 partes en peso, preferentemente de 0,01 a 100 partes en peso, de forma particularmente preferente de 0,05 a 20 partes en peso, de uno de los compuestos que mejora la tolerancia de las plantas de cultivo (antídotos/protectores selectivos) mencionados anteriormente en (b') por parte en peso de principio activo de la fórmula (I).

- 15 Las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención generalmente se aplican en forma de formulaciones terminadas. Sin embargo, los principios activos contenidos en las combinaciones de principios activos pueden mezclarse también durante el uso, en forma de formulaciones individuales, es decir aplicarse en forma de mezclas para cisterna.

- 20 Para ciertas aplicaciones, en particular por el procedimiento post-emergencia, además puede ser ventajoso incluir, como aditivos adicionales a las formulaciones, aceites minerales o vegetales que sean compatibles con las plantas (por ejemplo la preparación comercial "Rako Binol"), o sales de amonio, tales como, por ejemplo, sulfato de amonio o tiocianato de amonio.

- 25 Las combinaciones de principios activos novedosas pueden usarse tal cual, en forma de sus formulaciones o de las formas de uso preparadas a partir de ellas mediante dilución adicional, tales como soluciones, suspensiones, emulsiones, polvos, pastas y gránulos listos para usar. La aplicación es del modo acostumbrado, por ejemplo mediante riego, pulverización, atomización, espolvoreo o reparto.

- 30 Las proporciones de aplicación de las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención pueden variarse dentro de un cierto intervalo; dependen, entre otros, de factores del tiempo y la tierra. En general, las proporciones de aplicación están entre 0,001 y 5 kg por ha, preferentemente entre 0,005 y 2 kg por ha, de forma particularmente preferente entre 0,01 y 0,5 kg por ha.

Las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención pueden aplicarse antes y después de la emergencia de las plantas, es decir por el procedimiento de pre-emergencia y de post-emergencia.

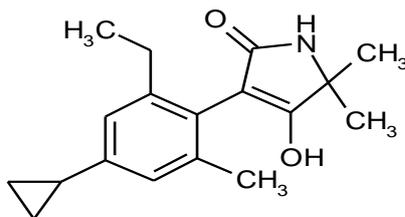
- 35 Dependiendo de sus propiedades, los protectores selectivos a usar de acuerdo con la invención pueden usarse para pretratar la semilla de la planta de cultivo (recubrimiento de semillas) o puede introducirse en los surcos de las semillas antes de sembrar o puede usarse por separado antes del herbicida o junto con el herbicida, antes o después de la emergencia de las plantas.

- 40 Ejemplos de plantas que pueden mencionarse son plantas de cultivo importantes, tales como cereales (trigo, cebada, arroz), maíz, soja, patatas, algodón, semilla de colza, remolacha, caña de azúcar y también plantas de frutas (con las frutas manzanas, peras, cítricos y viñas de uva), poniendo gran énfasis en los cereales, maíz, soja, patatas, algodón y semilla de colza.

El término "principios activos" también incluye siempre las combinaciones de principios activos que se mencionan aquí.

### Ejemplos de preparación

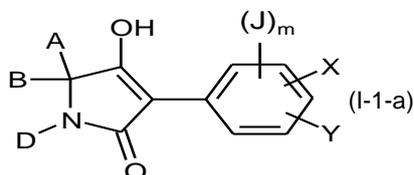
#### Ejemplo I-1-a-1



- 45 Se disponen 0,88 g de terc-butóxido de potasio en 10 ml de N,N-dimetilformamida, a 60 °C, se añade 1 g del compuesto del Ejemplo II-1, disueltos en 5 ml de N,N-dimetilformamida, gota a gota durante un periodo de 30 minutos y la mezcla se agita a 60 °C durante 4 h. La mezcla se toma en 100 ml de agua, se ajusta a pH 1 usando HCl 1 N, se concentra, de nuevo se toma en agua y se concentra. El residuo se toma en 10 ml de agua y se extrae

con diclorometano, y el extracto se seca con sulfato sódico y se concentra. El residuo se agita después en 4 ml de acetato de etilo y se elimina por filtración con succión. Esto proporciona 0,3 g de un sólido incoloro (rendimiento 36 % del teórico) de pf: 218 °C.

5 De forma análoga al Ejemplo (I-1-a-1) y de acuerdo con las pautas generales sobre la preparación, se obtienen los siguientes compuestos de la fórmula (I-1-a)

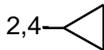
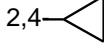
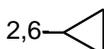


n.º de Ej	m	J	X	Y	D	A	B	pf °C	Isómero
I-1-a-2	1	4-	2- C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6- CH <sub>3</sub>	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		222	β
I-1-a-3	1	4-	2- C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6- CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CHOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		203	β
I-1-a-4	1	4-	2- CH <sub>3</sub>	6- CH <sub>3</sub>	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		264	β
I-1-a-5	1	2-	6- C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4- CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	262	-
I-1-a-6	1	2-	6- C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4- CH <sub>3</sub>	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		245	β
I-1-a-7	1	2-	4- CH <sub>3</sub>	6- CH <sub>3</sub>	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		113	β
I-1-a-8	1	2-	4- CH <sub>3</sub>	6- CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	100	-
I-1-a-9	1	2-	4- CH <sub>3</sub>	6- CH <sub>3</sub>	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		109	β
I-1-a-10	1	2-	6-Cl	4- CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	*1,33 ppm (s, 6H, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 0,75 (m, 2H, CH <sub>2</sub> (ciclopropilo)), 0,60 y 0,51 ppm (en cada caso m, 1H, CH <sub>2</sub> (ciclopropilo))	-

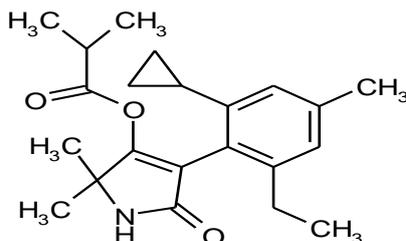
(continuación)

n.º de Ej	m	J	X	Y	D	A	B	pf °C	Isómero
I-1-a-11	1		6-Cl	4-CH <sub>3</sub>	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		3,26 ppm (s, 3H, O-CH <sub>3</sub> ), 0,75 (m, 2H, CH <sub>2</sub> (ciclopropilo)),  0,59 y 0,51 ppm (en cada caso m, 1H, CH <sub>2</sub> (ciclopropilo*))	β
I-1-a-12	1		6-Cl	4-CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CHOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		*3,58 ppm (m, 2H, OCH <sub>2</sub> ), 0,80 (m, 2H, CH <sub>2</sub> (ciclopropilo)),  0,67 y 0,53 ppm (en cada caso m, 1H, CH <sub>2</sub> (ciclopropilo))	β
I-1-a-13	1		2-CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		263	-
I-1-a-14	1		6-Cl	4-CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		*3,45 ppm (m, 2H, OCH <sub>2</sub> ), 0,75 (m, 2H, CH <sub>2</sub> (ciclopropilo)),  0,59 y 0,51 ppm (en cada caso m, 1H, CH <sub>2</sub> (ciclopropilo))	β
I-1-a-15	2		4-CH <sub>3</sub>	H	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		258-260	β
I-1-a-16	1		2-CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - 		283	β
I-1-a-17	1		4-CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CHOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		*3,55 ppm (m, 2H, OCH <sub>2</sub> ), 0,75 (m, 2H, CH <sub>2</sub> (ciclopropilo)),  0,64 y 0,49 ppm (en cada caso m, 1H, CH <sub>2</sub> (ciclopropilo))	β
I-1-a-18	1		6-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		H	224-226	-
I-1-a-19	2		4-CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	248-250	-

(continuación)

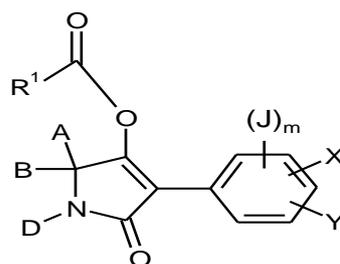
n.º de Ej	m	J	X	Y	D	A	B	pf °C	Isómero
I-1-a-20	1		6-CH <sub>3</sub>	4-Cl	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		3,41 ppm (s, 3H, O-CH <sub>3</sub> ), 0,88 (m, 2H, CH <sub>2</sub> (ciclopropilo)), 0,72 y 0,51 ppm (en cada caso m, 1H, CH <sub>2</sub> (ciclopropilo))*	β
I-1-a-21	2		6-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	216-219	-
I-1-a-22	2		6-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		245-248	β
I-1-a-23	2		4-CH <sub>3</sub>	H	H		CH <sub>3</sub>	222-225	-
I-1-a-24	1		2-CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		202-205	Cis
I-1-a-25	1		2-CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		80-90	Trans
I-1-a-26	1		2-CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -   CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>		251	β

## Ejemplo I-1-b-1



- 5 Se disponen 0,14 g del compuesto del Ejemplo I-1-a-5 en 8 ml de acetato de etilo, 0,05 g de trietilamina y se añaden 1,5 mg de 4-N,N'-dimetilaminopiridina y la mezcla se calienta a 60 °C. Se añade una solución de 0,05 g de cloruro de isobutilo en 2 ml de acetato de etilo en 7 porciones durante un periodo de 60 minutos, y la mezcla se agita a 60 °C durante 6 h. La mezcla se deja reposar toda la noche, después se añade solución semiconcentrada de cloruro sódico y la fase orgánica se elimina por separación y se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice (gradiente de EtOAc/n-heptano 1:9 a acetato de etilo/n-heptano 100:0). Esto proporciona 90 mg de un sólido incoloro (rendimiento 60 % del teórico). pf: 151 °C.
- 10

De forma análoga al Ejemplo (I-1-b-1) y de acuerdo con las pautas generales sobre la preparación, se obtienen los siguientes compuestos de la fórmula (I-1-b)



n.º de Ej	m	J	X	Y	D	A	B	R <sup>1</sup>	pf °C	Isómero
I-1-b-2	1	4-	2-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6-CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CHOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	173	β
I-1-b-3	1	4-	2-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6-CH <sub>3</sub>	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	*0,99(dd, 6H, CH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) 2,18(s, 3H, Ar- CH <sub>3</sub> ) 3,21(m, 1H, CHOCH <sub>3</sub> )	β
I-1-b-4	1	4-	2-CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	194-196	β
I-1-b-5	1	4-	2-CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	199-202	β
I-1-b-6	1	2-	6-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub>	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	190	β
I-1-b-7	2	2,6-	4-CH <sub>3</sub>	H	H		CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	162-163	-
I-1-b-8	1	2-	4-CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		154-155	-
I-1-b-9	2	2,6-	4-CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	171	-
I-1-b-10	1	2-	4-CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CHOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		CH <sub>3</sub>	*3,47 ppm (m, 2H, OCH <sub>2</sub> ), 2,04 ppm (s, 3H, COCH <sub>3</sub> ), 0,85 - 0,50 ppm (multiplete ancho, 4H, CH <sub>2</sub> (ciclopropilo))	β
I-1-b-11	2	2,6-	4-CH <sub>3</sub>	H	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	220-222	β

(continuación)

n.º de Ej	m	J	X	Y	D	A	B	R <sup>1</sup>	pf °C	Isómero
I-1-b-12	1	2 	6-Cl	4-CH <sub>3</sub>	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	186-187	β
I-1-b-13	2	2,4 	6-CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	176-177	-
I-1-b-14	2	2,4 	6-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	190-192	β
I-1-b-15	1	2 	6-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	* 4,75 ppm (m, 1H, CH-N (cabeza del puente)), 1,10 ppm (m, 9H, Ar-CH <sub>2</sub> )- <b>CH<sub>3</sub></b> ,  <b>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b> ,  0,95 - 0,54 ppm (acumulación ancha de señales, 4H, CH <sub>2</sub> (ciclopropilo))	-

\*RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): desplazamientos δ en ppm



ES 2 423 896 T3

n.º de Ej	m	J	X	Y	D	A	B	M	R <sup>2</sup>	pf °C	Isómero
I-1-c-6	1		2-CH <sub>3</sub>	6- CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	177	trans
I-1-c-7	1		4-CH <sub>3</sub>	6- CH <sub>3</sub>	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4,01 ppm (q, 2H, O-CH <sub>2</sub> ),  3,38 ppm (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ), 0,83 0,75, 0,66, 0,56 ppm (en cada caso m, 1H, CH <sub>2</sub> *  (ciclopropilo))	β
I-1-c-8	1		4-CH <sub>3</sub>	6- CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	*4,01 ppm (q, 2H, O-CH <sub>2</sub> ), 3,53 ppm (s, 2H, OCH <sub>2</sub> ), 0,86 - 0,5 ppm (acumulación de señales, juntas 4H, CH <sub>2</sub> (ciclopropilo))	β
I-1-c-9	1		6-Cl	4-CH <sub>3</sub>	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	199-202	β

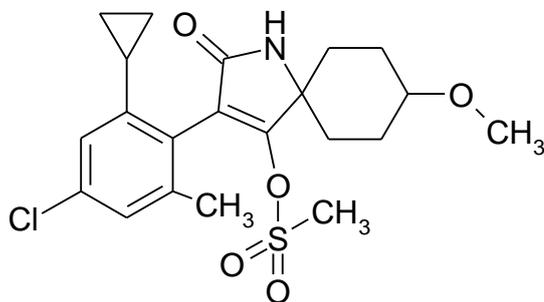
(continuación)

n.º de Ej	m	J	X	Y	D	A	B	M	R <sup>2</sup>	pf °C	Isómero
I-1-c-10	1		4- CH <sub>3</sub>	6- CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	*4,03 ppm (q, 2H, O-CH <sub>2</sub> ), 1,51 ppm (s, 6H, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 0,81 0,74, 0,64, 0,55 ppm (en cada caso m, 1H, CH <sub>2</sub> (ciclopropilo))	-
I-1-c-11	1		2-CH <sub>3</sub>	6- CH <sub>3</sub>	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	210	-
I-1-c-12	1		6-Cl	4- CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	188-189	β
I-1-c-13	2		4- CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	*4,05 ppm (q, 2H, OCH <sub>2</sub> ), 1,51 ppm (s, 6H, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 0,79 ppm (m, 4H, CH <sub>2</sub> (ciclopropilo)), 0,70 y 0,59 ppm (en cada caso m, 2H, CH <sub>2</sub> (ciclopropilo))	-
I-1-c-14	1		4- CH <sub>3</sub>	6- CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	236-237	β
I-1-c-15	1		6-Cl	4- CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		O	CH <sub>3</sub>	230-231	β
I-1-c-16	1		4- CH <sub>3</sub>	6- CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CHOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	173	β
I-1-c-17	1		4- CH <sub>3</sub>	6- CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CHOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		O	CH <sub>3</sub>	180-183	β
I-1-c-18	2		4- CH <sub>3</sub>	H	H		CH <sub>3</sub>	O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	155-156	-
I-1-c-19	2		4- CH <sub>3</sub>	H	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	205-208	β
I-1-c-20	1		4- Cl	6- CH <sub>3</sub>	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	176-177	β

(continuación)

n.º de Ej	m	J	X	Y	D	A	B	M	R <sup>2</sup>	pf °C	Isómero	
I-1-c-21	2		6-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	167-168	-	
I-1-c-22	2		6-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	*4,05 ppm (q, 2H, O-CH <sub>2</sub> ),  3,40 ppm (s, 3H, O-CH <sub>3</sub> ),  0,81 (m, 4H, CH <sub>2</sub> (ciclopropilo)),  0,67, 0,60 ppm (en cada caso m, 2H, CH <sub>2</sub> (ciclopropilo))	β	
I-1-c-23	2		6-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		O	CH <sub>3</sub>	3,63 ppm (s, 2H, COO-CH <sub>3</sub> ), 3,40 ppm (s, 3H, O-CH <sub>3</sub> ), *  0,92 (m, 2H, CH <sub>2</sub> (ciclopropilo)),  0,82 - 0,55 ppm (acumulación ancha de señales, 6H, CH <sub>2</sub> (ciclopropilo))	β	
I-1-c-24	1		6-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	H	O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	*4,75 ppm (m, 1H, CH-N (cabeza del puente)),  4,19 ppm (dq, 2H, O-CH <sub>2</sub> ), 0,95 - 0,54 ppm (acumulación ancha de señales, 4H, CH <sub>2</sub> (ciclopropilo))	-	
I-1-c-25	1		6-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub>	H		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O	CH <sub>3</sub>	*3,63 ppm (s, 2H, O-CH <sub>3</sub> ), 1,51 ppm (s, 6H, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 0,78 (m, 2H, CH <sub>2</sub> (ciclopropilo)),  0,67, 0,59 ppm (en cada caso m, 1H, CH <sub>2</sub> (ciclopropilo))	-

\*RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): desplazamientos δ en ppm

**Ejemplo I-1-d-1**

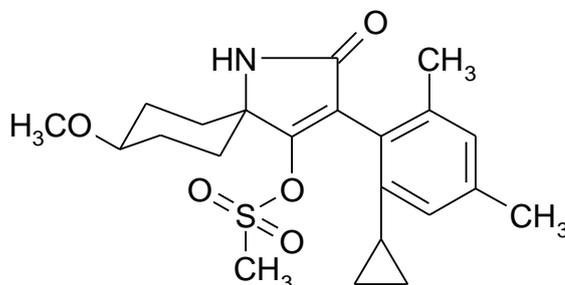
Isómero β

- 5 Se disponen 0,15g (0,415 mmol) del compuesto del Ejemplo I-1-a-20, 0,07 ml de trietilamina y 1,5 mg de DMAP en 10 ml de cloroformo, la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 10 minutos y se añaden 0,04 ml de cloruro de metanosulfonilo. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante aproximadamente 18 h. Después que haya terminado la reacción, la mezcla se vierte en 5 ml de solución de bicarbonato sódico al 5 % y se agita a temperatura ambiente durante 10 minutos. La fase orgánica se elimina por separación y se seca sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, y el disolvente se elimina a presión reducida usando una rotavapor. El residuo se purifica por cromatografía en columna (acetato de etilo/n-heptano 1:1).

Rendimiento: 0,082 g (45 % del teórico)

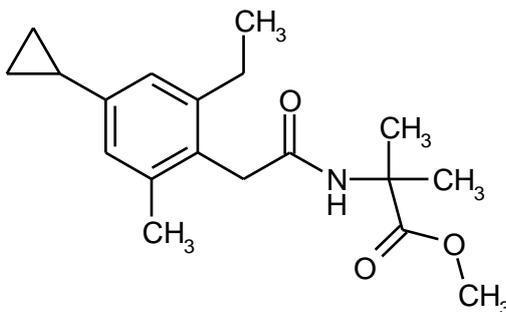
RMN de <sup>1</sup>H (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0,67, 0,89 ppm (2m, en cada caso 2H, CH<sub>2</sub>-ciclopropilo), 2,57 ppm (s, 3H, SO<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 3,40 ppm (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>).

- 15 De forma análoga al Ejemplo (I-1-d-1), se obtiene el **Ejemplo (I-1-d-2)** :



Isómero β

RMN de <sup>1</sup>H (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3,40 ppm (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 2,47 ppm (s, 3H, SO<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0,87, 0,81, 0,67, 0,62 ppm (en cada caso m, 1H, CH<sub>2</sub> (ciclopropilo)).

**Ejemplo II-1**

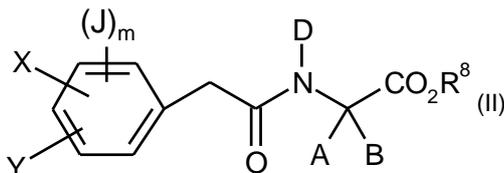
20

Se disuelve 1 g del compuesto del Ejemplo (XXX-2) en 30 ml de diclorometano, se añaden 2 gotas de N,N-dimetilformamida y 0,76 g de cloruro de oxalilo y la mezcla se calienta a hervir a reflujo durante 2 horas hasta

que termina la evolución de gas, se concentra, se toma dos veces en 20 ml de diclorometano en cada caso, se vuelve a concentrar y se toma en 20 ml de diclorometano (solución 1).

5 Se disponen 0,7 g de clorhidrato de 1-aminoisobutilato de metilo en 30 ml de diclorometano, se añaden 0,97 g de trietilamina, la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 15 minutos, después se añade la solución 1 gota a gota durante un periodo de 30 minutos, la mezcla se agita a temperatura ambiente toda la noche, se añaden 30 ml de agua, la mezcla se agita durante 20 minutos y la fase orgánica se elimina por separación, se seca y se purifica por cromatografía sobre gel de sílice (gradiente de acetato de etilo/heptano 5:95 a 100:0). Esto proporciona 1,05 g de un sólido incoloro (rendimiento 72 % del teórico). pf: 127 °C.

10 De forma análoga al Ejemplo (II-1) y de acuerdo con las pautas generales sobre la preparación, se obtienen los siguientes compuestos de la fórmula (II):



N.º de Ej.	m	J	X	Y	D	A	B	R <sup>8</sup>	pf °C	Isómero
II-2	1		2-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6-CH <sub>3</sub>	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		CH <sub>3</sub>	123	β
II-3	1		2-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6-CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CHOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		CH <sub>3</sub>	*2,89(m,1H, CH <sub>2</sub> CHO) 3,58(s,2H, Ar-CH <sub>2</sub> -CO)	β
II-4	1		2-CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		CH <sub>3</sub>	*3,12(m,1H, CH <sub>2</sub> CHO) 6,80(s,2H,Ar-H)	β
II-5	1		6-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	114	-
II-6	1		6-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub>	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		CH <sub>3</sub>	96-98	β
II-7	1		4-CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		CH <sub>3</sub>	*3,12(m,1H, CH <sub>2</sub> CHO) 3,80(m,2H, Ar-CH <sub>2</sub> -CO)	β
II-8	1		4-CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	*1,43(s,6H, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) 3,68(s,2H, Ar-CH <sub>2</sub> -CO)	-
II-9	1		4-CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		CH <sub>3</sub>	*2,99(m,1H, CH <sub>2</sub> CHO)	β
II-10	1		2-CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>		-CH <sub>2</sub> -CHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		CH <sub>3</sub>	131	β

(continuación)

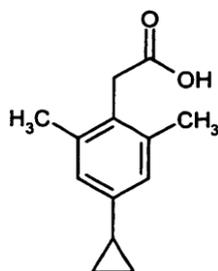
N.º de Ej.	m	J	X	Y	D	A	B	R <sup>8</sup>	pf °C	Isómero
II-11	1		2-CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		CH <sub>3</sub>	189	-
II-12	1		2-CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		CH <sub>3</sub>	156	β
II-13	2		4-CH <sub>3</sub>	H	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		CH <sub>3</sub>	120	β
II-14	2		4-CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	118-119	-
II-15	1		4-CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CHOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		CH <sub>3</sub>	directamente se hacen reaccionar más	β
II-16	1		6-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		H	CH <sub>3</sub>	*4,52 ppm (m, 1H, CH-N), 0,85 (m, 2H, CH <sub>2</sub> (ciclopropilo)), 0,62 ppm (m, 2H, CH <sub>2</sub> (ciclopropilo))	-
II-17	1		2-CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - 		CH <sub>3</sub>	174	-
II-18	1		4-Cl	6-CH <sub>3</sub>	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		CH <sub>3</sub>	129-131	β
II-19	1		6-Cl	4-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	122-123	-
II-20	1		6-Cl	4-CH <sub>3</sub>	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		CH <sub>3</sub>	129-131	β
II-21	1		6-Cl	4-CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CHOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		CH <sub>3</sub>	100-101	β
II-22	1		6-Cl	4-CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		CH <sub>3</sub>	*3,68 ppm (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ), 3,41 ppm (m, 2H, OCH <sub>2</sub> ), 0,99 y 0,66 (en cada caso m, 2H, CH <sub>2</sub> (ciclopropilo))	β
II-23	2		6-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	124-125	-
II-24	2		6-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - CHOCH 3- (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	-	β	

(continuación)

N.º de Ej.	m	J	X	Y	D	A	B	R <sup>8</sup>	pf °C	Isómero
II-25	2		4-CH <sub>3</sub>	H	H		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	*3,70 ppm (s, 3H, COO-CH <sub>3</sub> ), 1,37 ppm (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1,89 ppm (m, 2H, Ar-CH (ciclopropilo))	-
II-26	2		6-CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	*1,42 ppm (s, 6H, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C-NH), 3,80 ppm (s, 2H, Ar-CH <sub>2</sub> -CO)	-
II-27	1		4-CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		H	CH <sub>3</sub>	*4,18 ppm (m, 2H, O-CH <sub>2</sub> ), 3,95 y 3,81 ppm (en cada caso m, juntos 1H, CH-O), 0,94 y 0,67 (en cada caso m, 2H, CH <sub>2</sub> (ciclopropilo))	-

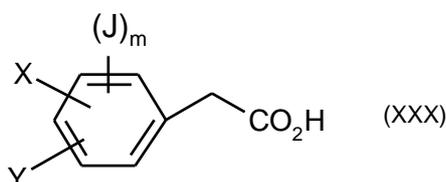
\*RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): desplazamientos δ en ppm**Ejemplo XXX-1**

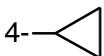
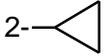
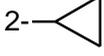
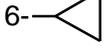
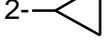
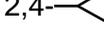
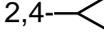
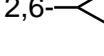
5



10 Se disponen 4,8 g del compuesto según el Ejemplo (XXXIV-2) en 200 ml de tetrahidrofurano, se añaden 0,5 g de hidróxido de litio disueltos en 80 ml de agua y se agita durante aproximadamente 70 h a temperatura ambiente. Se evapora el tetrahidrofurano, la fase acuosa se ajusta a un pH 1 con 1 N HCl, se agita durante 10 minutos a temperatura ambiente y se aspira el precipitado a través de una frita. El residuo se disuelve en acetato de etilo, se gira, se recoge en 30 ml de n-heptano, se trata durante 10 min con ultrasonido, se aspira a través de una frita y se seca. Se obtienen 4,0 g de un sólido incoloro (89 % de rendimiento del teórico). pf: 138 °C

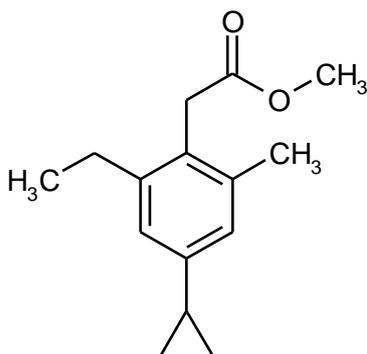
15 De forma análoga al Ejemplo (XXX-1) y de acuerdo con las pautas generales sobre la preparación, se obtienen los siguientes compuestos de la fórmula (XXX):



n.º de Ej	m	J	X	Y	pf °C
XXX-2	1	4- 	2-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6-CH <sub>3</sub>	100
XXX-3	1	2- 	6-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub>	139
XXX-4	1	2- 	4-CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	144
XXX-5	1	6- 	2-Cl	4-CH <sub>3</sub>	158
XXX-6	1	2- 	6-CH <sub>3</sub>	4-Cl	224-226
XXX-7	2	2,4- 	6-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	*3,91 (s, 2H, CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> ) 0,93, 0,62 (2m, 4H, CH <sub>2</sub> (ciclopropilo))
XXX-8	2	2,4- 	6-CH <sub>3</sub>	H	112
XXX-9	2	2,6- 	4-CH <sub>3</sub>	H	*4,18 (s, 2H, CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> ) 0,91, 0,64 (2m, 4H, CH <sub>2</sub> (ciclopropilo))

\*RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): desplazamientos δ en ppm

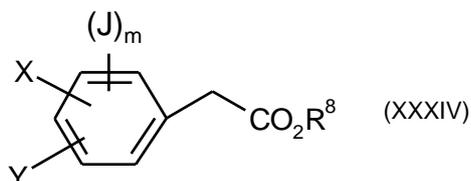
#### Ejemplo XXXIV-1



- 5 Se disponen 3 g de 4-bromo-2-etil-6-metilfenilacetato de metilo en 115 ml de tolueno y 5,7 ml de agua, y el aparato se lava 3 veces con vacío/argón. Después se añade 1,24 g de ácido ciclopropamborónico, 5,27 g de dihidrogenofosfato de potasio, 0,31 g de triciclohexilfosfina y 0,12 g de acetato de paladio, y la mezcla se calienta a reflujo en un baño de aceite precalentado. La mezcla se agita a reflujo durante 8 h. La mezcla se vierte en 500 ml de HCl 0,5 N y se extrae 3 veces con 150 ml de tolueno, las fases orgánicas se combinan y se lavan con 100 ml de solución de cloruro sódico, después de la separación de las fases, las fases orgánicas se secan sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se concentran usando una rotavapor. El residuo se separa en una estación de cromatografía Biotage usando acetato de etilo/n-heptano (5:95 a 100:0). Esto proporciona 2,5 g de un residuo oleoso (98 % del teórico).

\*RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ: 1,81 (m, 1H, CH<sub>2</sub>-cycPr), 3,66 (s, 2+3H, CH<sub>2</sub>-COOCH<sub>3</sub>) ppm.

De forma análoga al Ejemplo (XXXIV-1) y de acuerdo con las pautas generales sobre la preparación, se obtienen los siguientes compuestos de la fórmula (XXXIV):



n.º de Ej	m	J	X	Y	R <sup>8</sup>	pf °C
XXXIV-2	1	4-	2-CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	*1,81 (m,1H,CH-cyc-Pr) 3,64 (s,2H,CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) 3,67 (s,3H,CH <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )
XXXIV-3	1	2-	6-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	*1,89 (m,1H,CH-cyc-Pr) 3,89 (s,2H,CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) 4,13 (s,3H, CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )
XXXIV-4	1	2-	4-CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	se convirtió sin caracterización adicional en el Ejemplo (XXX-4)
XXXIV-5	1	6-	2-Cl	4-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	*1,86 (m,1H,CH-cyc-Pr) 3,69 (s,3H,CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )
XXXIV-6	1	2-	4-Cl	6-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	*3,88 ppm (s, 2H, CH <sub>2</sub> -COO), 3,68 ppm (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ), 0,93 y 0,62 ppm (en cada caso m, 2H, CH <sub>2</sub> (ciclopropilo))
XXXIV-7	2	2,4-	6-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	*3,89 ppm (s, 2H, CH <sub>2</sub> -COO), 3,68 ppm (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ), 0,90 ppm (m, 4H, CH <sub>2</sub> (ciclopropilo)), 0,66 y 0,60 ppm (en cada caso m, 2H, CH <sub>2</sub> (ciclopropilo))
XXXIV-8	2	2,6-	4-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	*4,12 ppm (s, 2H, CH <sub>2</sub> -COO), 3,68 ppm (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ), 0,89 y 0,62 ppm (en cada caso m, 4H, CH <sub>2</sub> (ciclopropilo))
XXXIV-9	2	2,4-	6-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	*3,90 ppm (s, 2H, CH <sub>2</sub> -COO), 3,68 ppm (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ), 0,89 ppm (m, 4H, CH <sub>2</sub> (ciclopropilo)), 0,66 y 0,60 ppm (en cada caso m, 2H, CH <sub>2</sub> (ciclopropilo))

\*RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): desplazamientos δ en ppm

Los valores de logP que se proporcionan en la tabla se determinaron de acuerdo con la Directiva 79/831 de la EEC Anexo V.A8 mediante HPLC (Cromatografía líquida de alta resolución) en una columna de fase inversa (C18). Temperatura: 43 °C.

- 5 Fases móviles para la determinación en el intervalo ácido (pH 2,3): 0,1 % de ácido fosfórico acuoso, acetonitrilo; gradiente lineal de 10 % de acetonitrilo a 90 % de acetonitrilo.

El calibrado se realizó usando alcan-2-onas no ramificada (que tenía de 3 a 16 átomos de carbono) con valores de logP conocidos (la determinación de los valores de logP se realizó según los tiempos de retención usando interpolación lineal entre dos alcanonas sucesivas).

- 10 Los valores lambda max se determinaron para el máximo de las señales cromatográficas usando los espectros UV de 200 nm a 400 nm.

Ejemplo A

#### Acción herbicida en preemergencia

- 15 Se introducen semillas de malas hierbas y de plantas de cultivo monocotiledóneas y dicotiledóneas en macetas de fibra de madera con un sustrato arenoso y se cubren con tierra. Los compuestos de prueba, formulados en forma de polvos humectables (WP) o en forma de concentrados para emulsión (EC), se aplican después, en forma de una suspensión acuosa con una proporción de aplicación en agua de 800 l/ha (convertido), con 0,2 % de agente humectante añadido, a la superficie la tierra de recubrimiento.

- 20 Después del tratamiento, las macetas se introducen en un invernadero y se mantienen en buenas condiciones de cultivo para las plantas de prueba. La evaluación visual del daño en la emergencia de las plantas de prueba se realiza después de un periodo de ensayo de 3 semanas comparando con los controles sin tratar (efecto del herbicida en porcentaje ( %): 100 % de efecto = las plantas han muerto, 0 % de efecto = igual que las plantas de control).

- 25 Aquí, los siguientes compuestos, por ejemplo, controlaron *Lolium multiflorum* y *Setaria viridis* a una proporción de aplicación de 320 g/ha con ≥ 80 % de eficacia: Ejemplo: I-1-a-5, I-1-a-6, I-1-a-7, I-1-a-8, I-1-a-10, I-1-a-11, I-1-a-12, I-1-a-14, I-1-a-15, I-1-a-17, I-1-a-18, I-1-a-19, I-1-b-1, I-1-b-2, I-1-b-6, I-1-b-9, I-1-b-10, I-1-c-1, I-1-c-2, I-1-c-7, I-1-c-8, I-1-c-10, I-1-c-12, I-1-c-13, I-1-c-14, I-1-c-15, I-1-c-16, I-1-c-17

Ejemplo B

#### Acción herbicida en postemergencia

- 30 Se introducen semillas de malas hierbas y de plantas de cultivo monocotiledóneas y dicotiledóneas en macetas de fibra de madera con un sustrato arenoso, se cubren con tierra y se cultivan en un invernadero en buenas condiciones de cultivo. De dos a tres semanas después de sembrar, las plantas de prueba se tratan cuando están en el estado de una hoja. Los compuestos de prueba, formulados en forma de polvos humectables (WP) o en forma de concentrados para emulsión (EC), se pulverizan después, en forma de una suspensión acuosa con una proporción de aplicación en agua de 800 l/ha (convertido), con 0,2 % de agente humectante añadido, sobre las partes verdes de las plantas. Después de haber mantenido las plantas de prueba en el invernadero en condiciones de cultivo óptimas durante aproximadamente 3 semanas, se evalúa el efecto de las preparaciones visualmente comparando con los controles sin tratar (efecto del herbicida en porcentaje ( %): 100 % de efecto = las plantas han muerto, 0 % de efecto = igual que las plantas de control).

- 40 Aquí, los siguientes compuestos, por ejemplo, controlaron *Lolium multiflorum* y *Setaria viridis* a una proporción de aplicación de 320 g/ha con ≥ 90 % de eficacia: Ejemplo: I-1-c-1.

- 45 Aquí, los siguientes compuestos, por ejemplo, controlaron *Lolium multiflorum* y *Setaria viridis* a una proporción de aplicación de 80 g/ha con ≥ 80 % de eficacia: Ejemplo: I-1-a-2, I-1-a-5, I-1-a-6, I-1-a-7, I-1-a-8, I-1-a-10, I-1-a-11, I-1-a-12, I-1-a-14, I-1-a-15, I-1-a-17, I-1-a-18, I-1-a-19, I-1-b-1, I-1-b-6, I-1-b-9, I-1-b-10, I-1-c-3, I-1-c-7, I-1-c-8, I-1-c-10, I-1-c-13, I-1-c-14, I-1-c-15,

#### Ejemplo C

Acción herbicida en postemergencia

- 50 Se introducen semillas de malas hierbas y de plantas de cultivo monocotiledóneas y dicotiledóneas en macetas de fibra de madera o de plástico con un sustrato arenoso, se cubren con tierra y se cultivan en un invernadero, durante el periodo de vegetación también en el exterior fuera del invernadero, en buenas condiciones de cultivo. De dos a tres semanas después de sembrar, las plantas de prueba se tratan cuando están en el estado de una a tres hojas.

5 Los compuestos de prueba, formulados en forma de polvos humectables (WP) o líquida (EC), se pulverizan, en diversas dosis a una proporción de aplicación en agua de 300 l/ha (convertido), con agente humectante (0,2 a 0,3 %) añadido, sobre las plantas y la superficie de la tierra. De tres a cuatro semanas después del tratamiento de las plantas de prueba, se evalúa el efecto de las preparaciones visualmente comparando con los controles sin tratar (efecto del herbicida en porcentaje ( %): 100 % de efecto = las plantas han muerto, 0 % de efecto = igual que las plantas de control).

**Uso de protectores selectivos**

10 Si además debe analizarse cómo pueden los protectores selectivos mejorar la tolerancia de las plantas con las sustancias de prueba en el caso de plantas de cultivo, se usan las siguientes opciones durante la aplicación del protector selectivo:

- las semillas de las plantas de cultivo se recubren con sustancia protector selectivo, antes de sembrar (la cantidad de protector selectivo se expresa en porcentaje, basado en el peso total de la semilla)
- 15 - antes de la aplicación de las sustancias de prueba, las plantas de cultivo se pulverizan con el protector selectivo a una cierta proporción de aplicación por hectárea (habitualmente 1 día antes de la aplicación de las sustancias de prueba)
- el protector selectivo se aplica junto con la sustancia de prueba en forma de mezcla para cisterna (la protector selectivo se expresa en g/ha o en términos de proporción, basado en el herbicida).

20 Al comparar el efecto de las sustancias de prueba sobre las plantas de cultivo sin o con tratamiento con protector selectivo, puede evaluarse el efecto de la sustancia protector selectivo.

**Ensayos en el invernadero, tratamiento con protector selectivo 1 día antes de la aplicación de herbicida**

Tabla 1

		10 días después de la aplicación	28 días después de la aplicación
	Proporción de aplicación g de a.i./ha	Cebada estival observación (%)	Cebada estival observación (%)
<b>I-1-a-5</b>	50	80	40
	25	70	25
	12,5	50	15
<b>I-1-a-5 + mefenpir</b>	50 + 100	60	15
	25 + 100	40	10
	12,5 + 100	20	0

Tabla 2

		10 días después de la aplicación	28 días después de la aplicación
	Proporción de aplicación g de a.i./ha	Trigo estival observación (%)	Trigo estival observación (%)
<b>I-1-a-5</b>	50	70	75
	25	70	60
	12,5	60	40
	6,25	50	10
<b>I-1-a-5 + mefenpir</b>	50 + 100	40	25
	25 + 100	20	20
	12,5 + 100	10	5
	6,25 + 100	3	0

5

Tabla 3

		10 días después de la aplicación
	Proporción de aplicación g de a.i./ha	Trigo estival observación (%)
<b>I-1-a-12</b>	25	50
	12,5	40
	6,25	10
<b>I-1-a-12 + mefenpir</b>	25 + 100	20
	12,5 + 100	15
	6,25 + 100	0

Tabla 4

		10 días después de la aplicación	28 días después de la aplicación
<b>I-1-a-12</b>	Proporción de aplicación g de a.i./ha	Trigo estival observación (%)	Trigo estival observación (%)
		50	60
	25	60	65
	12,5	50	25
	6,25	30	5
<b>I-1-a-12 + mefenpir</b>			
	50 + 100	5	10
	25 + 100	5	5
	12,5 + 100	3	0
	6,25 + 100	2	0

Tabla 5

		28 días después de la aplicación	
<b>I-1-a-14</b>	Proporción de aplicación g de a.i./ha	Cebada estival observación (%)	Trigo estival observación (%)
		100	
	50	70	75
	25	60	50
	12,5	20	20
<b>I-1-a-14 + mefenpir</b>			
	100 + 100		40
	50 + 100	30	30
	25 + 100	25	20
	12,5 + 100	5	5

Tabla 6

		10 días después de la aplicación	28 días después de la aplicación
	Proporción de aplicación g de a.i./ha	Cebada estival observación (%)	Cebada estival observación (%)
<b>I-1-a-18</b>	100	35	20
	50	25	10
	25	15	
	12,5	10	
<b>I-1-a-18 + mefenpir</b>	100 + 50	20	5
	50 + 50	15	5
	25 + 50	10	
	12,5 + 50	5	

5

Tabla 7

		10 días después de la aplicación
	Proporción de aplicación g de a.i./ha	Trigo estival observación (%)
<b>I-1-a-18</b>	100	40
	50	25
	25	15
	12,5	10
<b>I-1-a-18 + mefenpir</b>	100 + 50	10
	50 + 50	5
	25 + 50	5
	12,5 + 50	0

Tabla 8

		10 días después de la aplicación
	Proporción de aplicación g de a.i./ha	Cebada estival observación (%)
<b>I-1-a-7</b>	50	60
	25	50
	12,5	10
<b>I-1-a-7 + mefenpir</b>	50 + 100	40
	25 + 100	10
	12,5 + 100	7

Tabla 9

		28 días después de la aplicación
	Proporción de aplicación g de a.i./ha	Trigo estival observación (%)
<b>I-1-a-7</b>	100	80
	50	70
	25	60
	12,5	30
<b>I-1-a-7 + mefenpir</b>	100 + 100	50
	50 + 100	40
	25 + 100	20
	12,5 + 100	10

Tabla 10

		10 días después de la aplicación
	Proporción de aplicación g de a.i./ha	Trigo estival observación (%)
<b>I-1-a-8</b>	100	30
	50	30
	25	25
<b>I-1-a-8 + mefenpir</b>	100 + 100	5
	50 + 100	0
	25 + 100	0

Tabla 11

		10 días después de la aplicación	28 días después de la aplicación
	Proporción de aplicación g de a.i./ha	Trigo estival observación (%)	Trigo estival observación (%)
<b>I-1-a-9</b>	25	65	50
	12,5	60	
<b>I-1-a-9 + mefenpir</b>	25 + 100	50	25
	12,5 + 100	15	

Tabla 12

		10 días después de la aplicación	28 días después de la aplicación
	Proporción de aplicación g de a.i./ha	Cebada estival observación (%)	Cebada estival observación (%)
<b>I-1-b-1</b>	50		80
	25	65	30
	12,5	30	10
<b>I-1-b-1 + mefenpir</b>	50 + 100		30
	25 + 100	30	15
	12,5 + 100	5	0

Tabla 13

		10 días después de la aplicación	28 días después de la aplicación
	Proporción de aplicación g de a.i./ha	Trigo estival observación (%)	Trigo estival observación (%)
<b>I-1-b-1</b>	100		95
	50		90
	25	60	40
	12,5	50	
<b>I-1-b-1 + mefenpir</b>	100 + 100		40
	50 + 100		20
	25 + 100	25	0
	12,5 + 100	15	

Tabla 14

		10 días después de la aplicación	10 días después de la aplicación
	Proporción de aplicación g de a.i./ha	Cebada estival observación (%)	Trigo estival observación (%)
<b>I-1-c-13</b>	50	30	40
	25	20	30
	12,5	5	20
<b>I-1-c-13 + mefenpir</b>	50 + 50	10	30
	25 + 50	5	20
	12,5 + 50	0	5

Tabla 15

		10 días después de la aplicación	28 días después de la aplicación
	Proporción de aplicación g de a.i./ha	Cebada estival observación (%)	Cebada estival observación (%)
<b>I-1-c-7</b>	100	90	95
	50	60	50
	25	40	
	12,5	10	
<b>I-1-c-7 + mefenpir</b>	100 + 100	50	25
	50 + 100	10	5
	25 + 100	3	
	12,5 + 100	0	

Tabla 16

		10 días después de la aplicación	28 días después de la aplicación
	Proporción de aplicación g de a.i./ha	Trigo estival observación (%)	Trigo estival observación (%)
<b>I-1-c-7</b>	50		80
	25	60	20
	12,5	20	10
<b>I-1-c-7 + mefenpir</b>	50 + 100		20
	25 + 100	30	10
	12,5 + 100	10	5

**Ejemplo D**

Prueba en *Phaedon* (tratamiento por pulverización)

- 5 Disolventes: 78 partes en peso de acetona  
1,5 partes en peso de dimetilformamida
- Emulsionante: 0,5 partes en peso de alquilaril poliglicol éter

10 Para producir una preparación adecuada del principio activo, se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades de disolventes y emulsionante que se indica, y el concentrado se diluye con agua con emulsionante a la concentración deseada.

Discos de col china (*Brassica pekinensis*) se pulverizan con una preparación de principio activo de la concentración deseada y, después de secar, se infectan con larvas del escarabajo de la mostaza (*Phaedon cochleariae*).

Después del periodo de tiempo deseado, se determina el efecto en porcentaje 100 % quiere decir que todas las larvas de escarabajo han muerto; 0 % quiere decir que ninguna de las larvas de escarabajo ha muerto.

- 15 En esta prueba, por ejemplo, los siguientes compuestos de los Ejemplos de preparación muestran, a una proporción de aplicación de 500 g/ha, una eficacia de  $\geq 80$  %: Ejemplo: I-1-a-2, I-1-a-4, I-1-a-6, I-1-a-7, I-1-a-10, I-1-a-11, I-1-a-12, I-1-a-14, I-1-a-24, I-1-a-25, I-1-b-5, I-1-b-11, I-1-b-13, I-1-c-7, I-1-c-12, I-1-c-20, I-1-c-22, I-1-c-23, I-1-d-1,

**N.º de Ejemplo E**

**Prueba en Myzus** (tratamiento en spray MYZUPE)

- 20 Disolventes: 78 partes en peso de acetona  
1,5 partes en peso de dimetilformamida
- Emulsionante: 0,5 partes en peso de alquilaril poliglicol éter

25 Para producir una preparación adecuada del principio activo, se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades de disolventes y emulsionante que se indica, y el concentrado se diluye con agua con emulsionante a la concentración deseada.

Discos de col china (*Brassica pekinensis*) que están infestadas por todas las fases del áfido del melocotón verde (*Myzus persicae*) se pulverizan con una preparación del principio activo de la concentración deseada.

Después del periodo de tiempo deseado, se determina el efecto en porcentaje. 100 % quiere decir que todos los áfidos han muerto; 0 % quiere decir que ninguno de los áfidos ha muerto.

5 En esta prueba, por ejemplo, los siguientes compuestos de los Ejemplos de preparación muestran, a una proporción de aplicación de 500 g/ha, una eficacia de  $\geq 90$  %: Ejemplo: I-1-a-2, I-1-a-4, I-1-a-6, I-1-a-7, I-1-a-9, I-1-a-11, I-1-a-12, I-1-a-14, I-1-a-15, I-1-a-17, I-1-a-20, I-1-a-22, I-1-b-3, I-1-b-4, I-1-b-6, I-1-b-10, I-1-b-13, I-1-c-1, I-1-c-8, I-1-c-9, I-1-c-14, I-1-c-15, I-1-c-19,

#### N.º de Ejemplo F

##### Prueba en *Tetranychus*, resistente a OP (tratamiento en spray TETRUR)

10 Disolventes: 78 partes en peso de acetona  
1,5 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 0,5 partes en peso de alquilaril poliglicol éter

Para producir una preparación adecuada del principio activo, se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades de disolventes y emulsionante que se indica, y el concentrado se diluye con agua con emulsionante a la concentración deseada.

15 Discos de hojas de judía (*Phaseolus vulgaris*) que están infestadas por todas las fases de la araña roja de invernadero (*Tetranychus urticae*) se pulverizan con una preparación del principio activo de la concentración deseada.

Después del periodo de tiempo deseado, se determina el efecto en porcentaje 100 % quiere decir que todas las arañas han muerto; 0 % quiere decir que ninguna de las arañas ha muerto.

20 En esta prueba, por ejemplo, los siguientes compuestos de los Ejemplos de preparación muestran, a una proporción de aplicación de 100 g/ha o 20 g/ha\*, una eficacia de  $\geq 80$  %: Ejemplo: I-1-a-4, I-1-a-5, I-1-a-6, I-1-a-7, I-1-a-8, I-1-a-9, I-1-a-10, I-1-a-11, I-1-a-14, I-1-a-17, I-1-a-19, I-1-a-20, I-1-a-25\*, I-1-b-4, I-1-b-8, I-1-b-9, I-1-b-13, I-1-b-15, I-1-c-9, I-1-c-12, I-1-c-13, I-1-c-14, I-1-c-15, I-1-c-16, I-1-c-20, I-1-c-25, I-1-d-1, I-8-b-2.

#### N.º de Ej. G

##### 25 Prueba en *Myzus persicae*, tratamiento hidropónico (sis. MYZUPE)

Disolvente: 7 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 2 partes en peso de alquilaril poliglicol éter

30 Para producir una preparación adecuada del principio activo, se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades de disolvente y emulsionante que se indica, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

La preparación de principio activo se mezcla con agua. La concentración reseñada se refiere a la cantidad de principio activo por unidad de volumen de agua (mg/l = ppm). El agua tratada se carga en recipientes que contienen una planta de guisantes (*Pisum sativum*) que después se infesta con el áfido del melocotón verde (*Myzus persicae*).

35 Después del periodo de tiempo deseado, se determina el efecto en porcentaje 100 % quiere decir que todos los áfidos han muerto; 0 % quiere decir que ninguno de los áfidos ha muerto.

En esta prueba, por ejemplo, el siguiente compuesto de los Ejemplos de preparación muestra, a concentración de 20 ppm, una eficacia de  $\geq 90$  %: Ex. I-1-a-4.

#### N.º de Ej. H

##### Prueba en *Meloidogyne* (tratamiento en spray MELGIN)

40 Disolvente: 80 partes en peso de acetona

Para producir una preparación adecuada del principio activo, se mezcla 1 parte en peso de principio activo con la cantidad de disolvente y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

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

Después del periodo de tiempo deseado, se determina la acción del nematicida en % según la formación de agallas. 100 % quiere decir que no se encontraron agallas; 0 % quiere decir que el número de agallas de las plantas tratadas se corresponde con el del control sin tratar.

5 En esta prueba, por ejemplo, los siguientes compuestos de los Ejemplos de preparación muestran, a una proporción de aplicación de 20 ppm, una eficacia de  $\geq 80$  %: Ejemplo: I-1-a-7, I-1-a-12.

#### N.º de Ej. I

##### Prueba en *Lucilia cuprina* (LUCICU)

Disolvente: Sulfóxido de dimetilo

10 Para producir una preparación adecuada del principio activo, se mezcla 1 parte en peso de principio activo con la cantidad de disolvente y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

Recipientes que contienen carne de caballo que habían sido tratados con la preparación de principio activo de la concentración deseada se colonizan con larvas de *Lucilia cuprina*.

Después del periodo de tiempo deseado, se determina el efecto en porcentaje 100 % quiere decir que todas las larvas han muerto; 0 % quiere decir que ninguna de las larvas ha muerto.

15 En esta prueba, por ejemplo, los siguientes compuestos de los Ejemplos de preparación muestran, a una proporción de aplicación de 100 ppm, una eficacia de  $\geq 80$  %: Ejemplo: I-1-a-4, I-1-b-4, I-1-c-3.

#### N.º de Ej. J

##### Prueba en *Boophilus microplus* (inyección BOOPMI)

Disolvente: Sulfóxido de dimetilo

20 Para producir una preparación adecuada del principio activo, se mezcla 1 parte en peso de principio activo con la cantidad de disolvente y el concentrado se diluye con disolvente a la concentración deseada.

La solución de principio activo se inyecta en el abdomen (*Boophilus microplus*), los animales se transfieren a placas y se almacenan en una sala climatizada.

25 Después del periodo de tiempo deseado, se determina el efecto en porcentaje 100 % quiere decir que ninguna de las garrapatas ha puesto huevos fértiles.

En esta prueba, por ejemplo, los siguientes compuestos de los Ejemplos de preparación muestran, a una proporción de aplicación de 20 µg/animal, un efecto de  $\geq 80$  %: Ejemplo: I-1-a-1, I-1-a-2, I-1-a-4, I-1-a-6, I-1-b-4, I-1-c-3.

#### Ejemplo K

Prueba de concentración crítica/insectos del suelo – tratamiento de plantas transgénicas

30 Insecto de prueba: *Diabrotica balteata* – larvas en la tierra

Disolvente: 7 partes en peso de acetona

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilaril poliglicol éter

35 Para producir una preparación adecuada del principio activo, se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades de disolvente que se indica, se añade la cantidad de emulsionante que se indica y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

La preparación de principio activo se vierte sobre la tierra. Aquí, la concentración de principio activo en la preparación es prácticamente irrelevante, únicamente importa la cantidad en peso de principio activo por unidad de volumen de tierra, que se expresa en ppm (mg/l). La tierra se introduce en macetas de 0,25 l, y estas se dejan reposar a 20 °C.

40 Inmediatamente después de la preparación, se introducen 5 granos de maíz pregerminado de la variedad YIELD GUARD (marca comercial de Monsanto Comp., EE. UU.) en cada maceta. Después de 2 días, se introducen los insectos de prueba apropiados en la tierra tratada. Después de otros 7 días, se determina la eficacia del principio activo contando las plantas de maíz que han emergido (1 planta = 20 % actividad).

**Ejemplo L**

Prueba en *Heliothis virescens* – tratamiento de plantas transgénicas

Disolvente: 7 partes en peso de acetona

5 Emulsionante: 1 parte en peso de alquilaril poliglicol éter

Para producir una preparación adecuada del principio activo, se mezcla 1 parte en peso de principio activo con la cantidad de disolvente que se indica, y la cantidad de emulsionante que se indica y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

10 Germinados de soja (*Glycine max*) de la variedad Roundup Ready (marca comercial de Monsanto Comp. EE. UU.) se tratan mediante inmersión en la preparación del principio activo de la concentración deseada y se infestan con el cogollero del tabaco *Heliothis virescens* mientras las hojas están todavía mojadas.

Después del periodo de tiempo deseado, se determinan los insectos muertos.

Ejemplo M: Aumento de la actividad mediante sales de amoniaco/fosfonio combinadas con agentes favorecedores de la penetración

15 Prueba en *Myzus persicae*

Disolvente: 7 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 2 partes en peso de alquilaril poliglicol éter

20 Para producir una preparación adecuada del principio activo, se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades de disolvente y emulsionante que se indica, y el concentrado se diluye con agua con emulsionante a la concentración deseada. Para la aplicación con agentes favorecedores de la penetración (éster metílico de aceite de colza 500 EW), amonio o sales de fosfonio o sales de amonio y agentes favorecedores de la penetración (éster metílico de aceite de colza 500 EW), estos se añaden en cada caso a una concentración de 1000 ppm al líquido de pulverización.

25 Se tratan plantas de pimiento (*Capsicum annum*) que están muy infestadas por el áfido del melocotón verde (*Myzus persicae*) por pulverización hasta el punto de escorrentía con la preparación de principio activo a la concentración deseada.

Después del periodo de tiempo deseado, se determina el efecto en porcentaje 100 % quiere decir que todos los animales han muerto; 0 % quiere decir que ninguno de los animales ha muerto.

30 En esta prueba, por ejemplo, los siguientes compuestos de los Ejemplos de preparación muestran buena eficacia: véase la tabla

**Tabla**

Principio activo	Concentración (ppm)	Muertos (%) después de 6 d	+ SA 1000 ppm	+ EMAC 1000 ppm	+ SA + EMAC en cada caso 1000 ppm
I-1-a-15	20	95	95	95	98
	4	5	15	55	95

SA = sulfato de amonio

**Ejemplo N**

Prueba en *Aphis gossypii*

35 Disolvente: 7 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 2 partes en peso de alquilaril poliglicol éter

40 Para producir una preparación adecuada del principio activo, se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades de disolvente y emulsionante que se indica, y el concentrado se diluye con agua con emulsionante a la concentración deseada. Para la aplicación con agentes favorecedores de la penetración (éster metílico de aceite de colza 500 EW), amonio o sales de fosfonio o sales de amonio y agentes favorecedores de la penetración (éster

metílico de aceite de colza 500 EW), estos se añaden en cada caso a una concentración de 1000 ppm al líquido de pulverización.

5 Se tratan plantas de algodón (*Gossypium hirsutum*) que están muy infestadas por el áfido del algodón (*Aphis gossypii*) por pulverización hasta el punto de escorrentía con la preparación de principio activo a la concentración deseada.

Después del periodo de tiempo deseado, se determina el efecto en porcentaje 100 % quiere decir que todos los áfidos han muerto; 0 % quiere decir que ninguno de los áfidos ha muerto.

En esta prueba, por ejemplo, los siguientes compuestos de los Ejemplos de preparación muestran buena eficacia: véase la tabla

10 **Tabla**

Principio activo	Concentración (ppm)	Muertos (%) después de 6 d	+ SA 1000 ppm	+ EMAC 1000 ppm	+ SA + EMAC en cada caso 1000 ppm
I-1-a-7	20	55	65	75	99

SA = sulfato de amonio

**Ejemplo O**

15 Aumento de la penetración en la planta por sales de amonio o fosfonio y aumento sinérgico de la penetración en la planta por sales de amonio/fosfonio combinadas con agentes favorecedores de la penetración.

En esta prueba se midió la penetración de los principios activos en cutículas aisladas enzimáticamente de hojas de manzano.

Se usaron hojas, totalmente desarrolladas, cortadas de manzanos de la variedad golden delicious. Las cutículas se aislaron

20 - inicialmente llenando discos de hojas troquelados y teñidos con tinte en el envés mediante infiltración por vacío con una solución de pectinasa (0,2 a 2 % de dureza) tamponada a un pH entre 3 y 4,

- después se añadió azida sódica y

- dejando reposar los discos de hojas tratados de este modo hasta que se hubo disuelto la estructura originaria de las hojas y se habían separado las cutículas acelulares.

25 Después se usaron sólo las cutículas, sin pelos ni estomas, del haz de las hojas. Se lavaron repetidamente alternando entre agua y una solución de tampón a pH 7. Las cutículas limpias obtenidas después se montaron sobre placas de Teflon y se suavizaron y se secaron con una corriente suave de aire.

30 En la siguiente etapa, las membranas de las cutículas obtenidas de este modo se introdujeron en cubetas de difusión de acero inoxidable (= cámaras de transporte) para los estudios de transporte a través de las membranas. Con ese fin, se introdujeron las cutículas con unas pinzas en el centro de los bordes, se recubrieron con grasa de silicona de las cubetas de difusión y se cerraron con un anillo, que también había sido tratado con grasa. Se eligió la disposición de tal modo que el exterior morfológico de las cutículas estuviera orientado hacia afuera, es decir expuesta al aire, mientras que el interior original estaba orientado hacia el interior de las cubetas de difusión.

35 Las cubetas de difusión se cargaron con una solución al 30 % de etilenglicol/agua. Para determinar la penetración, en cada caso se aplicaron 10 µl del líquido en spray de la composición más adelante al exterior de las cutículas. El líquido en spray se preparó usando agua del grifo local de dureza media.

40 Después de que se hubieron aplicado los líquidos en spray, se dejó que el agua se evaporara y las cámaras se invirtieron y se introdujeron en un aparato controlado por termostato en el que podía ajustarse la temperatura y humedad atmosférica de las cutículas usando una corriente suave de aire sobre las cutículas con el recubrimiento en spray (20 °C, 60 % de hr). A intervalos regulares, un automuestreador tomó alícuotas y se determinó el contenido en principio activo mediante HPLC.

Los resultados de la prueba se muestran en la tabla siguiente. Los números que se incluyen son los valores medios de 8 a 10 mediciones. Claramente es evidente que, además de con el EMAC, existe un efecto sinérgico.

Tabla 1

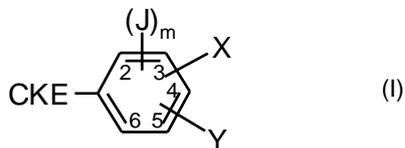
Principio activo	Penetración después de 24 h/%			
	a.i.	a.i. + SA (1 g/l)	a.i. + EMAC (1 g/l)	a.i. + RME (1 g/l) + SA (1 g/l)
	Ejemplo I-1-a-21 200 ppm en acetona/agua 4:6	2	1,1	35,6

RME = éster metílico de aceite de colza (formulado en 500 EW, la concentración se expresa en g del/de los compuesto(s) activo(s))

5 SA = sulfato de amonio

REIVINDICACIONES

1. Compuestos de la fórmula (I)



5 en la que

J representa ciclopropilo,

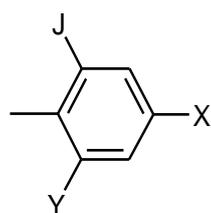
X representa cloro, metilo o etilo,

Y representa cloro, metilo, etilo o hidrógeno,

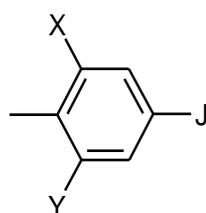
m representa el número 1 o 2,

10 con la condición de que al menos uno de los radicales J, X o Y esté localizado en la posición 2 del radical fenilo y no sea hidrógeno,

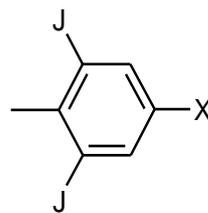
donde los radicales J, X e Y se disponen en los siguientes patrones de sustitución del fenilo



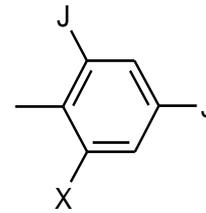
(E) Y ≠ H



(H) Y ≠ H

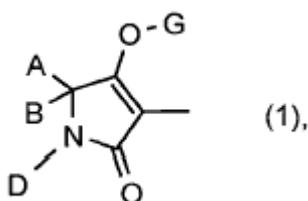


(K) Y=H



(L) Y=H

CKE representa uno de los grupos



15

A representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o ciclopropilo,

B representa hidrógeno o metilo o

20

A, B y el átomo de carbono al que están unidos representan cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> saturado en el que dado el caso un miembro del anillo es reemplazado por oxígeno y que dado el caso está monosustituido con metoxi, etoxi, butoxi o metoximetilo,

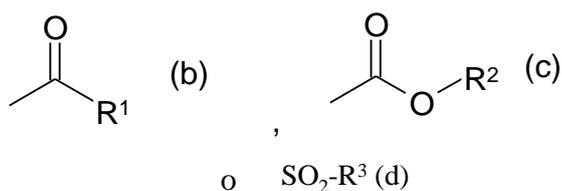
A, B y el átomo de carbono al que están unidos representan cicloalquilo C<sub>6</sub> que dado el caso está sustituido con un grupo alquilendioxilo C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> que tiene dos átomos de oxígeno no directamente adyacentes,

D representa hidrógeno o

A y D juntos representan alcanodiilo C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>,

25

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



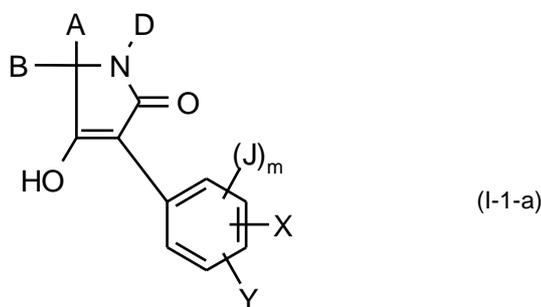
R<sup>1</sup> representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o representa fenilo que está monosustituido con cloro,

R<sup>2</sup> representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>

R<sup>3</sup> representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>

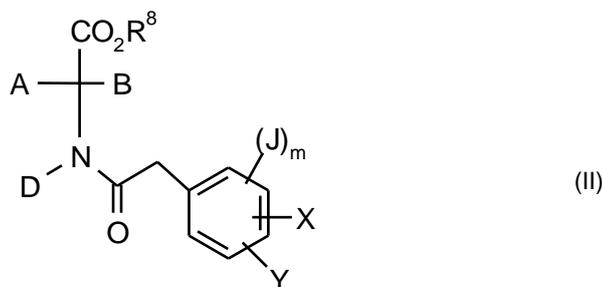
- 5 2. Procedimiento para preparar compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque para obtener

(A) compuestos de la fórmula (I-1-a)



en la que

- 10 A, B, D, J, m, X e Y tienen los significados indicados anteriormente, compuestos de la fórmula (II)



en la que

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

- 15 y

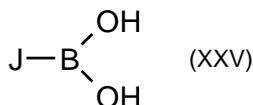
R<sup>8</sup> representa alquilo (preferentemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>),

se condensan intramolecularmente en presencia de un diluyente y en presencia de una base,

- 20 (K) compuestos de la fórmula (I-1-b) que se ha mostrado anteriormente en la que A, B, D, J, m, R<sup>1</sup>, X e Y tienen los significados indicados anteriormente, compuestos de la fórmula (I-1-a) que se ha mostrado anteriormente en la que A, B, D, J, m, X e Y tienen los significados indicados anteriormente en cada caso se hacen reaccionar



se acoplan con derivados de ácidos cicloalquilborónicos capaces de acoplarse, por ejemplo con ácidos cicloalquilborónicos de la fórmula (XXV)



o sus ésteres, en presencia de un disolvente, en presencia de un catalizador y en presencia de una base.

- 5 3. Composición que comprende una cantidad eficaz de una combinación de principios activos que comprende, como componentes

(a') al menos un cetoenol cíclico sustituido de la fórmula (I) en la que CKE, J, m, X e Y tienen los significados indicados anteriormente

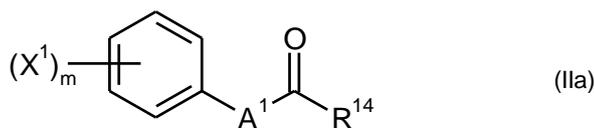
y

- 10 (b') al menos un compuesto que mejora la tolerancia de plantas de cultivo a partir del siguiente grupo de compuestos:

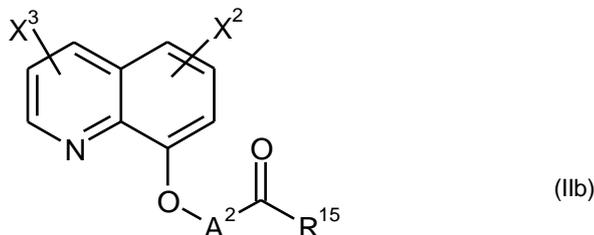
4-dicloroacetil-1-oxa-4-azaspiro[4,5]decano (AD-67, MON-4660), 1-dicloroacetilhexahidro-3,3,8a-trimetilpirrolo[1,2-a]pirimidin-6(2H)-ona (d ciclonon, BAS-145138), 4-dicloroacetil-3,4-dihidro-3-metil-2H-1,4-benzoxazina (benoxacor), 5-cloroquinolin-8-oxiacetato de 1-metilhexilo (cloquintocet-mexil - véanse también compuestos relacionados en los documentos EP-A-86750, EP-A-94349, EP-A-191736, EP-A-492366), 3-(2-clorobencil)-1-(1-metil-1-feniletil)urea (cumyluron),  $\alpha$ -(cianometoximino)fenilacetónitrilo (cyometrinil), ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), ácido 4-(2,4-diclorofenoxi)butírico (2,4-DB), 1-(1-metil-1-feniletil)-3-(4-metilfenil)urea (daimuron, dymron), ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzoico (dicamba), piperidin-1-tiocarboxilato de S-1-metil-1-feniletilo (dimepiperato), 2,2-dicloro-N-(2-oxo-2-(2-propenilamino)etil)-N-(2-propenil)acetamida (DKA-24), 2,2-dicloro-N,N-di-2-propenilacetamida (diclormid), 4,6-dicloro-2-fenilpirimidina (fencloirim), 1-(2,4-diclorofenil)-5-triclorometil-1H-1,2,4-triazol-3-carboxilato de etilo (fencloirazol-etil - véanse también los compuestos relacionados en los documentos EP-A-174562 y EP-A-346620), 2-cloro-4-trifluorometiltiazol-5-carboxilato de fenilmetilo (flurazol), oxima de 4-cloro-N-(1,3-dioxolan-2-ilmetoxi)- $\alpha$ -trifluoroacetofenona (fluxofenim), 3-dicloroacetil-5-(2-furanil)-2,2-dimetiloxazolidina (furalazol, MON-13900), 4,5-dihidro-5,5-difenil-3-isoxazolcarboxilato de etilo (isoxadifen-etil - véanse también los compuestos relacionados en el documento WO-A-95/07897), 3,6-dicloro-2-metoxibenzoato de 1-(etoxicarbonil)etilo (lactidiclor), ácido (4-cloro-o-toliloxi)acético (MCPA), ácido 2-(4-cloro-o-toliloxi)propiónico (mecoprop), 1-(2,4-diclorofenil)-4,5-dihidro-5-metil-1H-pirazol-3,5-dicarboxilato de dietilo (mefenpir-dietil - véanse también los compuestos relacionados en el documento WO-A-91/07874), 2-diclorometil-2-metil-1,3-dioxolano (MG-191), 2-propenil-1-oxa-4-azaspiro[4,5]decano-4-carboditioato (MG-838), anhídrido 1,8-naftálico,  $\alpha$ -(1,3-dioxolan-2-ilmetoximino)fenilacetónitrilo (oxabetrinil), 2,2-dicloro-N-(1,3-dioxolan-2-ilmetil)-N-(2-propenil)acetamida (PPG-1292), 3-dicloroacetil-2,2-dimetiloxazolidina (R-28725), 3-dicloroacetil-2,2,5-trimetiloxazolidina (R-29148), ácido 4-(4-cloro-o-tolil)butírico, ácido 4-(4-clorofenoxi)butírico, ácido difenilmetoxiacético, difenilmetoxiacetato de metilo, difenilmetoxiacetato de etilo, 1-(2-clorofenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-carboxilato de metilo, 1-(2,4-diclorofenil)-5-metil-1H-pirazol-3-carboxilato de etilo, 1-(2,4-diclorofenil)-5-isopropil-1H-pirazol-3-carboxilato de etilo, 1-(2,4-diclorofenil)-5-(1,1-dimetiletil)-1H-pirazol-3-carboxilato de etilo, 1-(2,4-diclorofenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-carboxilato de etilo (véanse también los compuestos relacionados en los documentos EP-A-269806 y EP-A-333131), 5-(2,4-diclorobencil)-2-isoxazolin-3-carboxilato de etilo, 5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxilato de etilo, 5-(4-fluorofenil)-5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxilato de etilo (véanse también los compuestos relacionados en el documento WO-A-91/08202), 5-cloroquinolin-8-oxiacetato de 1,3-dimetilbut-1-ilo, 5-cloroquinolin-8-oxiacetato de 4-aliloxibutilo, 5-cloroquinolin-8-oxiacetato de 1-aliloxiprop-2-ilo, 5-cloroquinoxalin-8-oxiacetato de metilo, 5-cloroquinolin-8-oxiacetato de etilo, 5-cloroquinoxalin-8-oxiacetato de alilo, 5-cloroquinolin-8-oxiacetato de 2-oxoprop-1-ilo, 5-cloroquinolin-8-oximalonato de dietilo, 5-cloroquinoxalin-8-oximalonato de dialilo, 5-cloroquinolin-8-oximalonato de dietilo (véanse también los compuestos relacionados en el documento EP-A-582198), ácido 4-carboxicroman-4-ilacético (AC-304415, véase el documento EP-A-613618), ácido 4-clorofenoxiacético, 3,3'-dimetil-4-metoxibenzofenona, 1-bromo-4-clorometilsulfonilbenzeno, 1-[4-(N-2-metoxibenzoilsulfamoil)fenil]-3-metilurea (también conocida como N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida), 1-[4-(N-2-metoxibenzoilsulfamoil)fenil]-3,3-dimetilurea, 1-[4-(N-4,5-dimetilbenzoilsulfamoil)fenil]-3-metilurea, 1-[4-(N-naftilsulfamoil)fenil]-3,3-dimetilurea, N-(2-metoxi-5-metilbenzoil)-4-(ciclopropilaminocarbonil)bencenosulfonamida,

y/o uno de los siguientes compuestos, definidos por las fórmulas generales,

de la fórmula general (IIa)



o de la fórmula general (IIb)



o de la fórmula (IIc)

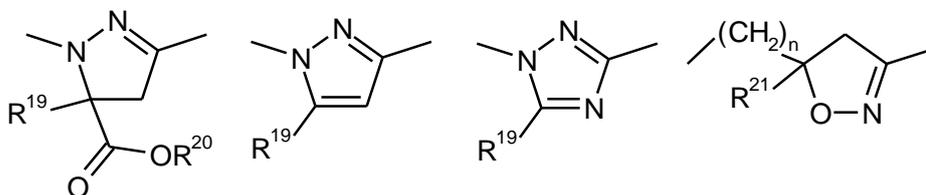


5

en las que

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

A¹ representa uno de los grupos heterocíclicos divalentes que se muestran a continuación



10

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

A² representa dado el caso alcanodiílo sustituido con alquilo C₁-C₄ y/o alcocarbonilo C₁-C₄ y/o (alquenilo C₁-C₄)carbonilo, que tiene 1 o 2 átomos de carbono,

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

15

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

R¹⁶ representa alquilo C₁-C₄ dado el caso sustituido en cada caso con flúor, cloro y/o bromo,

R¹⁷ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆ o alquinilo C₂-C₆, (alcoxi C₁-C₄)alquilo C₁-C₄, dioxolanilalquilo C₁-C₄, furilo, furilalquilo C₁-C₄, tienilo, tiazolilo, piperidinilo dado el caso sustituidos en cada caso con flúor, cloro y/o bromo, o fenilo dado el caso sustituido con flúor, cloro y/o bromo o alquilo C₁-C₄,

20

R¹⁸ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆ o alquinilo C₂-C₆, (alcoxi C₁-C₄)alquilo C₁-C₄, dioxolanilalquilo C₁-C₄, furilo, furilalquilo C₁-C₄, tienilo, tiazolilo, piperidinilo dado el caso sustituidos en cada caso con flúor, cloro y/o bromo, o fenilo dado el caso sustituido con flúor, cloro y/o bromo o alquilo C₁-C₄,

25

R¹⁷ y R¹⁸ también juntos representan alcanodiílo C₃-C₆ u oxaalcanodiílo C₂-C₅, cada uno de los cuales está dado el caso sustituido con alquilo C₁-C₄, fenilo, furilo, un anillo benceno condensado o con dos sustituyentes que, junto con el átomo de C al que están unidos, forman un carbociclo de 5 o 6 miembros,

R¹⁹ representa hidrógeno, ciano, halógeno, o representa alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₆ o fenilo dado el caso sustituidos en cada caso con flúor, cloro y/o bromo,

R<sup>20</sup> representa hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> o tri-(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)sililo dado el caso sustituidos con hidroxilo, ciano, halógeno o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

R<sup>21</sup> representa hidrógeno, ciano, halógeno, o representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> o fenilo dado el caso sustituidos en cada caso con flúor, cloro y/o bromo,

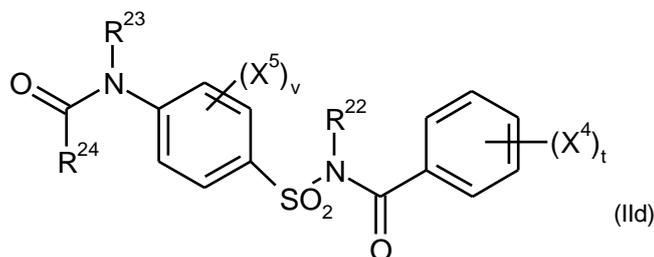
5 X<sup>1</sup> representa nitro, ciano, halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

X<sup>2</sup> representa hidrógeno, ciano, nitro, halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

X<sup>3</sup> representa hidrógeno, ciano, nitro, halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

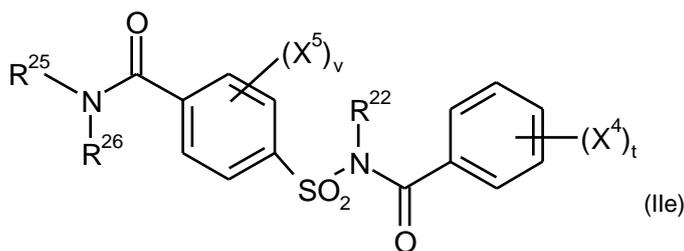
y/o los siguientes compuestos, definidos por las fórmulas generales,

de la fórmula general (IId)



10

o de la fórmula general (Ile)



en la que

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

15 v representa un número 0, 1, 2, 3, 4 o 5,

R<sup>22</sup> representa hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

R<sup>23</sup> representa hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

20 R<sup>24</sup> representa hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o di(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino en dado el caso sustituidos cada caso con ciano, halógeno o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquiloxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquiltio C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> o cicloalquilamino C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> dado el caso sustituidos en cada caso con ciano, halógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

R<sup>25</sup> representa hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dado el caso sustituido con ciano, hidroxilo, halógeno o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquenilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> o alquinilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> dado el caso sustituidos en cada caso con ciano o halógeno, o cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> dado el caso sustituidos con ciano, halógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

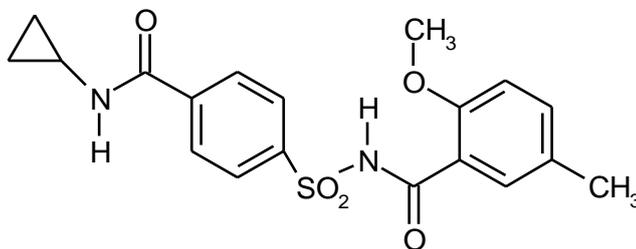
25 R<sup>26</sup> representa hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dado el caso sustituido con ciano, hidroxilo, halógeno o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquenilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> o alquinilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> dado el caso sustituidos en cada caso con ciano o halógeno, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> dado el caso sustituido con ciano, halógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o fenilo dado el caso sustituido con nitro, ciano, halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o junto con R<sup>25</sup> representa alcanoidílo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> u oxalcanoidílo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> dado el caso sustituidos en cada caso con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

30 X<sup>4</sup> representa nitro, ciano, carboxilo, carbamoilo, formilo, sulfamoilo, hidroxilo, amino, halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y

X<sup>5</sup> representa nitro, ciano, carboxilo, carbamoilo, formilo, sulfamoilo, hidroxilo, amino, halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

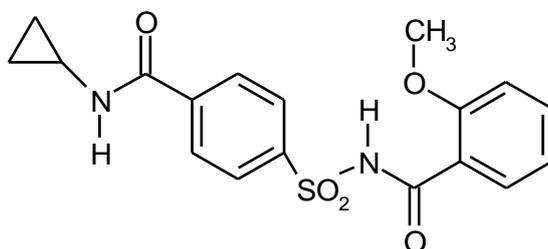
4. Composición de acuerdo con la reivindicación 3, en la que el compuesto que mejora la tolerancia de plantas de cultivo se selecciona a partir del siguiente grupo de compuestos:

cloquintocet-mexil, fenclorazol-etil, isoxadifen-etil, mefenpir-dietil, furilazol, fenclorim, cumyluron, dymron o los compuestos

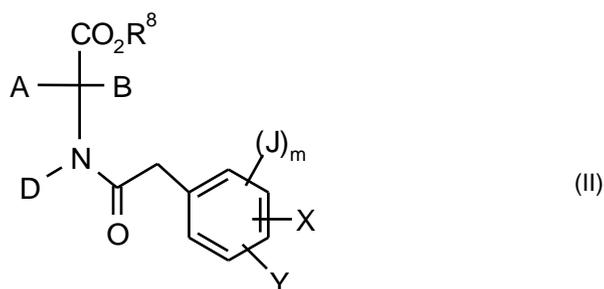


5

y



5. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 o 4, en la que el compuesto que mejora la tolerancia de plantas de cultivo es cloquintocet-mexil.
- 10 6. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 o 4, en la que el compuesto que mejora la tolerancia de plantas de cultivo es mefenpir-dietil.
7. Composición para controlar plagas y/o el desarrollo de vegetación no deseado, caracterizada porque comprende al menos un compuesto de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1.
- 15 8. Procedimiento para controlar plagas animales y/o el desarrollo de vegetación no deseado, caracterizado porque los compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 se dejan actuar sobre plagas, el desarrollo de vegetación no deseado y/o su hábitat, en el que se han excluido procedimientos para el tratamiento terapéutico del cuerpo animal y humano.
- 20 9. Uso de compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 para controlar plagas animales y/o el desarrollo de vegetación no deseado, en el que se han excluido el uso para el tratamiento terapéutico del cuerpo animal y humano.
10. Procedimiento para preparar composiciones para controlar plagas y/o el desarrollo de vegetación no deseado, caracterizado porque compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 se mezclan con diluyentes y/o sustancias tensioactivas.
- 25 11. Uso de compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 para preparar composiciones para controlar plagas y/o el desarrollo de vegetación no deseado.
12. Procedimiento para controlar el desarrollo de vegetación no deseado, caracterizado porque una composición de acuerdo con la reivindicación 3 se deja actuar sobre las plantas o su entorno.
13. Uso de una composición de acuerdo con la reivindicación 3 para controlar el desarrollo de vegetación no deseado.
- 30 14. Procedimiento para controlar el desarrollo de vegetación no deseado, caracterizado porque un compuesto de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 y el compuesto que mejora la tolerancia de plantas de cultivo de acuerdo con la reivindicación 3 se dejan actuar, por separado y en una sucesión temporal próxima, sobre las plantas o su entorno.
15. Compuestos de la fórmula (II)



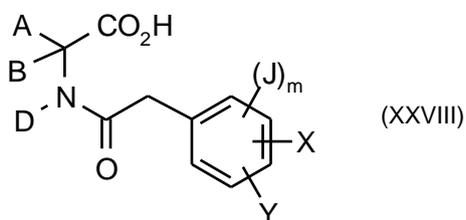
en la que

A, B, D, J, m, X e Y tienen los significados indicados de acuerdo con la reivindicación 1

y

5  $R^8$  representa alquilo.

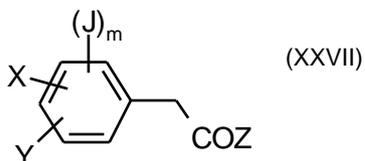
16. Compuestos de la fórmula (XXVIII)



en la que

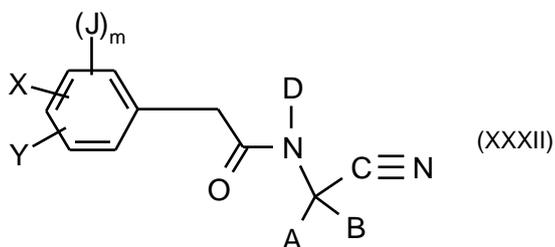
A, B, D, J, m, X, e Y tienen los significados indicados de acuerdo con la reivindicación 1.

10 17. Compuestos de la fórmula (XXVII)



en la que J, m, X, Y y Z tienen los significados de acuerdo con la reivindicación 1 y Z representa un grupo saliente introducido mediante reactivos activadores de ácido carboxílico, agentes de fosforilación, agentes de halogenación, fosgeno o ésteres clorofórmicos,

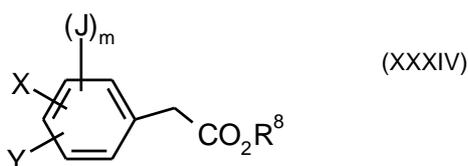
15 18. Compuestos de la fórmula (XXXII)



en la que

A, B, D, J, m, X e Y tienen los significados de acuerdo con la reivindicación 1.

19. Compuestos de la fórmula (XXXIV)

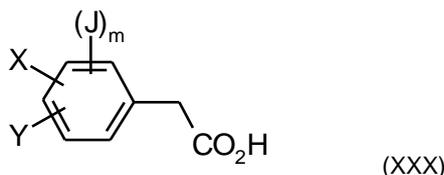


en la que

J, m, X, Y tienen los significados de acuerdo con la reivindicación 1.

y R<sup>8</sup> tiene el significado de acuerdo con la reivindicación 2.

5 20. Compuestos de la fórmula (XXX)

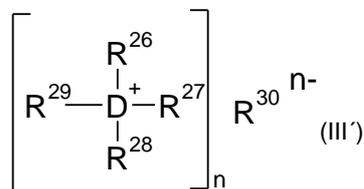


en la que

J, X, Y y m tienen los significados de acuerdo con la reivindicación 1.

21. Composición, que comprende

- 10
- al menos un compuesto de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 o una composición de acuerdo con la reivindicación 3 y
  - al menos un sal de la fórmula (III')



en la que

- 15
- D representa nitrógeno o fósforo,
- R<sup>26</sup>, R<sup>27</sup>, R<sup>28</sup> y R<sup>29</sup> independientemente los unos de los otros representan hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> en dado el caso sustituido cada caso o alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> insaturado, una o varias veces, dado el caso sustituido, donde los sustituyentes pueden seleccionarse a partir del grupo constituido por halógeno, nitro y ciano,
- 20
- n representa 1, 2, 3 o 4,
- R<sup>30</sup> representa un anión inorgánico u orgánico.

22. Composición de acuerdo con la reivindicación 21, caracterizada porque comprende al menos un agente favorecedor de la penetración.

- 25
23. Procedimiento para mejorar la actividad de pesticidas y/o herbicidas que comprende un principio activo de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 o una composición de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque la composición lista para usar (caldo para rociar) se prepara usando una sal de la fórmula (III') de acuerdo con la reivindicación 21.

24. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 23, caracterizado porque el caldo para rociar se prepara usando un agente favorecedor de la penetración.

30