

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



①Número de publicación: 2 437 036

51 Int. Cl.:

C07D 209/54 (2006.01) C07D 307/94 (2006.01) C07C 233/45 (2006.01) C07C 61/06 (2006.01) A01N 43/08 (2006.01) A01N 43/38 (2006.01)

(12)

# TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 11.12.2006 E 06840967 (1)
 Fecha y número de publicación de la concesión europea: 09.10.2013 EP 1966135

(54) Título: Ácidos tetrámicos y tetrónicos con sustitución 3'-alcoxi-espirociclopentilo

(30) Prioridad:

15.12.2005 DE 102005059891

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **08.01.2014** 

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

FISCHER, REINER;
LEHR, STEFAN;
FEUCHT, DIETER;
FRANKEN, EVA-MARIA;
MALSAM, OLGA;
BOJACK, GUIDO;
ARNOLD, CHRISTIAN;
HILLS, MARTIN JEFFREY;
KEHNE, HEINZ;
ROSINGER, CHRISTOPHER HUGH y
DITTGEN, JAN

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

S 2 437 036 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**

Ácidos tetrámicos y tetrónicos con sustitución 3'-alcoxi-espirociclopentilo

La presente invención se refiere a nuevos cetoenoles cíclicos con sustitución 3'-alcoxi-espirociclopentilo, a varios procedimientos para su preparación y a su uso como pesticidas, microbicidas y/o herbicidas. Son objeto de la invención también agentes herbicidas selectivos que contienen por un lado cetoenoles cíclicos con sustitución 3'-alcoxi-espirociclopentilo y por otro lado un compuesto que mejora la compatibilidad con plantas de cultivo.

La presente invención se refiere además al aumento de la acción de agentes fitosanitarios que contienen en particular ácidos tetrámicos y tetrónicos con sustitución 3'-alcoxiespirociclopentilo, mediante la adición de sales de amonio o fosfonio y eventualmente agentes que favorecen la penetración, a los correspondientes agentes, a procedimientos para su preparación y a su uso en la protección de plantas como insecticidas y/o acaricidas y/o para impedir el crecimiento de plantas no deseado.

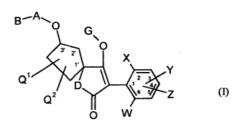
Se conocen derivados de 1-H-arilpirrolidin-diona con acción herbicida, insecticida o acaricida: documentos EP-A-456063, EP-A-521 334, EP-A-613 884, EP-A-613 885, WO 95/01358, WO 98/06721, WO 98/25928, WO 99/16748, WO 99/24437, WO 01/17972, WO 05/044791 o WO 05/048710.

Además se conocen derivados de 1H-arilpirrolidin-diona espirocíclicos sustituidos con alcoxilo: documentos EP-A-596 298, WO 95/26954, WO 95/20572, EP-A-0 668 267, WO 96/25395, WO 96/35664, WO 97/01535, WO 97/02243, WO 97/36868, WO 98/05638, WO 99/43649, WO 99/48869, WO 99/55673, WO 01/23354, WO 01/74770, WO 01/17972, WO 03/013249, WO 04/024688, WO 04/065366, WO 04/080962, WO 04/007448, WO 04/111042, WO 05/044796, WO 05/049569, WO 05/066125, WO 05/092897, WO 06/000355, WO 06/029799, WO 06/056281, WO 06/056282, WO 06/089633.

Se sabe que determinados derivados de  $\Delta^3$ -dihidrofuran-2-ona presentan propiedades herbicidas, insecticidas o acaricidas: documentos EP-A-528 156, EP-A-647637, WO 95/26954, WO 96/20196, WO 96/25395, WO 96/35664, WO 97/01535, WO 97/02243, WO 97/36868, WO 98/05638, WO 98/06721, WO 99/16748, WO 98/25928, WO 99/43649, WO 99/4869, WO 99/55673, WO 01/23354, WO 01/74770, WO 01/17972, WO 2004/024688, WO 2004/080962, WO 04/111042, WO 05/092897, WO 06/000355, WO 06/029799, WO 06/089633.

La actividad herbicida y/o acaricida y/o insecticida y/o el espectro de acción y/o la compatibilidad con plantas de los compuestos conocidos, en particular frente a plantas de cultivo, no es sin embargo siempre suficiente.

Se encontraron ahora nuevos compuestos de fórmula (I)



40

5

10

25

W representa hidrógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, halógeno, alcoxilo, haloalquilo, haloalcoxilo o

X representa halógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxilo, alcoxi-alcoxilo, haloalquilo, haloalcoxilo o ciano.

95 Y en representa hidrógeno, halógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxilo, ciano, haloalquilo, haloalcoxilo, representa fenilo o hetarilo respectivamente eventualmente sustituido,

Z representa hidrógeno, halógeno, alquilo, haloalquilo, ciano, alcoxi o haloalcoxilo.

A representa un grupo alcanodiílo eventualmente sustituido o representa cicloalquilo eventualmente sustituido y/o eventualmente interrumpido con un heteroátomo,

B representa hidrógeno o alquilo, alquenilo, alcoxilo, alcoxi-alcoxilo, fenilo, hetarilo respectivamente eventualmente sustituido o representa cicloalquilo eventualmente sustituido y/o eventualmente interrumpido con heteroátomos y/o C=O,

o A representa un enlace y B representa hidrógeno,

D representa NH u oxígeno,

Q¹ representa hidrógeno, representa alquilo, alcoxilo, alcoxialquilo o alquiltioalquilo respectivamente eventualmente sustituido, representa cicloalquilo eventualmente sustituido, en el que eventualmente un grupo metileno está sustituido por heteroátomos o representa fenilo

eventualmente un grupo metileno está sustituido por heteroátomos o represen eventualmente sustituido, hetarilo, fenilalquilo o hetarilalquilo,

Q<sup>2</sup> representa hidrógeno o alquilo,

5

10

15

20

25

30

35

 $R^1$ 

 $R^2$ 

 $R^3$ ,  $R^4$  v  $R^5$ 

 $R^6 y R^7$ 

Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup> junto con el carbono al que están unidos representan un anillo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> eventualmente sustituido, que puede estar interrumpido eventualmente con un heteroátomo, o

Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos representan un anillo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> eventualmente sustituido, que puede estar interrumpido eventualmente con un heteroátomo,

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

$$\begin{array}{c|c}
O \\
R^1 \text{ (b),}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
L \\
M
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R^2 \\
\text{(c),}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
SO_{\overline{2}} R^3 \\
\text{(d),}
\end{array}$$

$$\frac{1}{1/2} \stackrel{R^5}{\underset{L}{\nearrow}} (e), \qquad E (f), \qquad 0 \qquad \sum_{L} \stackrel{R^6}{\underset{R^7}{\nearrow}} (g),$$

en los que

E representa un ion metálico o un ion amonio,

L representa oxígeno o azufre, M representa oxígeno o azufre,

representa alquilo, alquenilo, alcoxialquilo, alquiltioalquilo o polialcoxialquilo respectivamente eventualmente sustituido con halógeno o ciano o representa cicloalquilo o heterociclilo respectivamente eventualmente sustituido con halógeno, alquilo o alcoxilo o representa fenilo, fenilalquilo, hetarilo, fenoxialquilo o hetariloxialquilo respectivamente eventualmente sustituido,

representa alquilo, alquenilo, alcoxialquilo o polialcoxialquilo respectivamente eventualmente sustituido con halógeno o ciano o representa cicloalquilo, fenilo o bencilo respectivamente eventualmente sustituido.

independientemente entre sí representan alquilo, alcoxilo, alquilamino, dialquilamino, alquiltio, alqueniltio o cicloalquiltio respectivamente eventualmente sustituido con halógeno o representan fenilo, bencilo, fenoxilo o feniltio respectivamente eventualmente sustituido,

independientemente entre sí representan hidrógeno, representan alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alcoxilo, alcoxialquilo respectivamente eventualmente sustituido con halógeno o ciano, representan fenilo o bencilo respectivamente eventualmente sustituido, o junto con el átomo de N al que están unidos forman un ciclo que contiene eventualmente oxígeno o azufre y eventualmente sustituido.

Los compuestos de fórmula (I) pueden encontrarse, también dependiendo del tipo de sustituyentes, como isómeros ópticos o mezclas de isómeros, en distinta composición, que eventualmente pueden separarse de manera y modo habituales. Tanto los isómeros puros como las mezclas de isómeros, su preparación y uso así como agentes que los contienen son objeto de la presente invención. A continuación, para simplificar se habla siempre, sin embargo, de compuestos de fórmula (I), aunque se quiera decir tanto los compuestos puros como eventualmente también mezclas con distintos porcentajes de compuestos isómeros.

Teniendo en cuenta que D representa NH (1) y D representa O (2) resultan las siguientes estructuras principales (I-1) a (1-2):

5

en las que

A, B, G, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente.

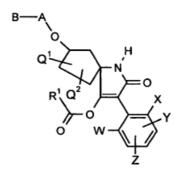
Teniendo en cuenta los distintos significados (a), (b), (c), (d), (e), (f) y (g) del grupo G resultan las siguientes estructuras principales (I-1-a) a (I-1-g) cuando D representa NH (1),

10

$$\begin{array}{c} B \longrightarrow A \\ O \\ Q^1 \longrightarrow N \\ N \longrightarrow O \\ W \longrightarrow X \\ Y \end{array}$$

$$X \longrightarrow Y$$

$$Z \qquad (I-1-a)$$



(I-1-b)

$$B-A$$
 $Q^1$ 
 $Q^2$ 
 $Q^2$ 
 $Q^2$ 
 $Q^3$ 
 $Q^2$ 
 $Q^3$ 
 $Q^3$ 

B-A  $Q^1$   $R^4$   $Q^2$   $R^5$   $R^5$ 

(I-1-d)

$$Q^1$$
 $Q^2$ 
 $E-O$ 
 $X$ 
 $X$ 
 $Z$ 
 $(I-1-f)$ 

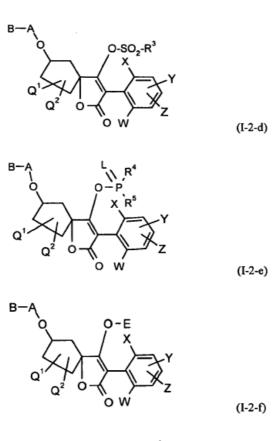
en las que

5

A, B, E, L, M, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, W, X, Y, Z, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> tienen los significados indicados anteriormente.

Teniendo en cuenta los distintos significados (a), (b), (c), (d), (e), (f) y (g) del grupo G resultan las siguientes estructuras principales (I-2-a) a (I-2-g) cuando D representa O (2),

$$B-A$$
 $Q^1$ 
 $Q^2$ 
 $Q^2$ 



$$\begin{array}{c|c} B-A & O-C-N \\ Q^1 & Q^2 & O-W \\ Q^1 & Q^2 & O-W \\ \end{array}$$

en las que

5

A, B, E, L, M, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, W, X, Y, Z, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> tienen el significado indicado anteriormente.

Además se encontró que los nuevos compuestos de fórmula (I) se obtienen según el procedimiento descrito a continuación:

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

$$Q^{1}$$
 $Q^{2}$ 
 $HO$ 
 $X$ 
 $V$ 
 $Z$ 
 $(I-1-a)$ 

en la que

A, B, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, cuando se condensan intramolecularmente compuestos de fórmula (II)

$$Q^1$$
 $Q^2$ 
 $Q^2$ 

en la que A, B, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente,

 $R^8$  representa alquilo (preferentemente alquilo  $C_1$ - $C_6$ ), en presencia de un diluyente y en presencia de una base.

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

$$Q^{1} \xrightarrow{Q^{2}} Q \xrightarrow{HO} X \xrightarrow{Y} Z$$

$$(I-2-a)$$

.

5

10

A, B, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, cuando se condensan intramolecularmente compuestos de fórmula (III)

$$CO_2R^8$$

$$Q^1$$

$$Q^2$$

$$Q^3$$

$$Q^4$$

$$Q^2$$

$$Q^3$$

$$Q^4$$

$$Q^2$$

$$Q^3$$

$$Q^4$$

$$Q^2$$

$$Q^3$$

$$Q^4$$

$$Q^4$$

$$Q^4$$

$$Q^4$$

$$Q^4$$

$$Q^4$$

$$Q^4$$

$$Q^4$$

$$Q^4$$

15 en la que

A, B,  $\dot{Q}^1$ ,  $Q^2$ , W, X, Y, Z y R $^8$  tienen los significados indicados anteriormente, en presencia de un diluyente y en presencia de una base. Además se encontró

- (C) que se obtienen los compuestos de fórmulas mostradas anteriormente (I-1-b) a (I-2-b), en las que R<sup>1</sup>, A, B, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, cuando se hacen reaccionar compuestos de fórmulas mostradas anteriormente (I-1-a) a (I-2-a), en las que A, B, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, respectivamente
  - α) con compuestos de fórmula (IV)

$$Hal \bigvee_{O} R^{1}$$
 (IV)

en la que

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

Hal representa halógeno (en particular cloro o bromo) o

B) con anhídridos de ácido carboxílico de fórmula (V)

$$R^1$$
-CO-O-CO- $R^1$  (V)

en la que

5

10

15

20

25

R<sup>1</sup> tiene el significado indicado anteriormente,

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

(D) que se obtienen los compuestos de fórmulas mostradas anteriormente (I-1-c) a (I-2-c), en las que R², A, B, Q¹, Q², W, M, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente y L representa oxígeno, cuando se hacen reaccionar compuestos de fórmulas mostradas anteriormente (I-1-a) a (I-2-a), en las que A, B, Q¹, Q², W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, respectivamente con ésteres de ácido clorofórmico o tioésteres de ácido clorofórmico de fórmula (VI)

$$R^2$$
-M-CO-CI (VI)

en la que

R<sup>2</sup> y M tienen los significados indicados anteriormente, eventualmente en presencia de un aceptor de ácidos;

(E) que se obtienen compuestos de fórmulas mostradas anteriormente (I-1-c) a (I-2-c), en las que R², A, B, Q¹, Q², W, M, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente y L representa azufre, cuando se hacen reaccionar compuestos de fórmulas mostradas anteriormente (I-1-a) a (I-2-a), en las que A, B, Q¹, Q², W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, respectivamente con ésteres de ácido cloromonotiofórmico o ésteres de ácido cloroditiofórmico de fórmula (VII)

$$CI \underset{S}{\bigvee} M-R^2$$
 (VII)

en la que

M y R<sup>2</sup> tienen los significados indicados anteriormente,

eventualmente en presencia de un diluyente y eventualmente en presencia de un aceptor de ácidos,

(F) que se obtienen compuestos de fórmulas mostradas anteriormente (I-1-d) a (I-2-d), en las que  $R^3$ , A, B, W,  $Q^1$ ,  $Q^2$ , X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, cuando se hacen reaccionar compuestos de fórmulas mostradas anteriormente (I-1-a) a (I-2-a), en las que A, B,  $Q^1$ ,  $Q^2$ , W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, respectivamente

30 con cloruros de ácido sulfónico de fórmula (VIII)

$$R^3$$
-SO<sub>2</sub>-CI (VIII)

en la que

R<sup>3</sup> tiene el significado indicado anteriormente,

eventualmente en presencia de un diluyente y eventualmente en presencia de un aceptor de ácidos,

(G) que se obtienen compuestos de fórmulas mostradas anteriormente (I-1-e) a (I-2-e), en las que L, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, A, B, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, cuando se hacen reaccionar compuestos de fórmulas mostradas anteriormente (I-1-a) a (I-2-a), en las que A, B, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, respectivamente con compuestos de fósforo de fórmula (IX)

$$Hal-P \qquad \qquad (IX)$$

40

en la que

L, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> tienen los significados indicados anteriormente y

Hal representa halógeno (en particular cloro o bromo),

eventualmente en presencia de un diluyente y eventualmente en presencia de un aceptor de ácidos,

(H) que se obtienen compuestos de fórmulas mostradas anteriormente (I-1-f) a (1-2-f), en las que E, A, B, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, cuando se hacen reaccionar compuestos de fórmulas mostradas anteriormente (I-1-a) a (I-2-a), en las que A, B, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, respectivamente con compuestos metálicos o aminas de fórmulas (X) o (XI)

Me 
$$(OR^{10})_t$$
 (X)

$$R^{10} \sim R^{11}$$
 (XI)

10 en las que

5

20

25

35

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

T representa el número 1 ó 2 y

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

eventualmente en presencia de un diluyente,

(I) que se obtienen compuestos de fórmulas mostradas anteriormente (I-1-g) a (I-2-g), en las que L,  $R^6$ ,  $R^7$ , A, B,  $Q^1$ ,  $Q^2$ , W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, cuando se hacen reaccionar compuestos de fórmulas mostradas anteriormente (I-1-a) a (I-2-a), en las que A, B,  $Q^1$ ,  $Q^2$ , W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, respectivamente

α) con isocianatos o isotiocianatos de fórmula (XII)

$$R^6-N=C=L$$
 (XII)

en la que

R<sup>6</sup> y L tienen los significados indicados anteriormente, eventualmente en presencia de un diluyente y eventualmente en presencia de un catalizador o

B) con cloruros de ácido carbámico o cloruros de ácido tiocarbámico de fórmula (XIII)

en la que

L, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> tienen los significados indicados anteriormente,

eventualmente en presencia de un diluyente y eventualmente en presencia de un aceptor de ácidos.

Además se encontró que los nuevos compuestos de fórmula (I) presentan una buena actividad como pesticidas, preferentemente como insecticidas, acaricidas y/o fungicidas y/o herbicidas y además con frecuencia son muy compatibles con las plantas, especialmente frente a plantas de cultivo.

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

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

(a') al menos un compuesto de fórmula (I), en la que A, B, D, G, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, W, X, Y y Z tienen el significado indicado anteriormente

٧

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

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

4-dicloroacetil-1-oxa-4-aza-espiro[4.5]-decano (AD-67, MON-4660), 1-dicloroacetil-hexahidro-3,3,8atrimetilpirrolo[1,2-a]-pirimidin-6(2H)-ona (diciclonona, BAS-145138), 4-dicloroacetil-3,4-dihidro-3-metil-2H-1,4benzoxazina (benoxacor), (éster 1-metilhexílico del) ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-acético (cloquintocet-mexilo, véanse también compuestos relacionados en los documentos EP-A-86750, EP-A-94349, EP-A-191736, EP-A-492366), 3-(2-clorobencil)-1-(1-metil-1-fenil-etil)-urea (cumiluron), α-(cianometoximino)-fenilacetonitrilo (ciometrinilo), ácido 2,4-dicloro-fenoxiacético (2,4-D), ácido 4-(2,4-diclorofenoxi)-butírico (2,4-DB), 1-(1-metil-1-fenil-etil)-3-(4-metil-fenil)-urea (daimuron, dimron), ácido 3,6-dicloro-2-metoxi-benzoico (dicamba), éster Spiperidin-1-tiocarboxílico (dimepiperato), 1-metil-1-fenil-etílico del ácido 2,2-dicloro-N-(2-oxo-2-(2propenilamino)-etil)-N-(2-propenil)-acetamida (DKA-24), 2,2-dicloro-N,N-di-2-propenil-acetamida (diclormida), 4,6-dicloro-2-fenil-pirimidina (fenclorim), éster etílico del ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-triclorometil-1H-1,2,4triazol-3-carboxílico (fenclorazol-etilo, véanse también compuestos relacionados en los documentos EP-A-174562 v EP-A-346620), éster fenilmetílico del ácido 2-cloro-4-trifluorometil-tiazol-5-carboxílico (flurazol), 4cloro-N-(1,3-dioxolan-2-il-metoxi)-α-trifluoro-acetofenonoxima (fluxofenim), 3-dicloroacetil-5-(2-furanil)-2.2dimetil-oxazolidina (furilazol, MÓN-13900), 4,5-dihidro-5,5-difenil-3-isoxazolcarboxilato de etilo (isoxadifenoetilo véanse también compuestos relacionados en el documento WO-A-95/07897), 3,6-dicloro-2metoxibenzoato de 1-(etoxicarbonil)-etilo (lactidiclor), ácido (4-cloro-o-toliloxi)-acético (MCPA), ácido 2-(4cloro-o-toliloxi)-propiónico (mecoprop), 1-(2,4-dicloro-fenil)-4,5-dihidro-5-metil-1H-pirazol-3,5-dicarboxilato de dietilo (mefenpir-dietilo véanse también compuestos relacionados en el documento WO-A-91/07874) 2diclorometil-2-metil-1,3-dioxolano (MG-191), 1-oxa-4-azaespiro[4.5]decano-4-carboditioato de 2-propenilo (MG-838), anhídrido de ácido 1,8-naftálico, α-(1,3-dioxolan-2-il-metoximino)-fenilacetonitrilo (oxabetrinilo), 2,2-dicloro-N-(1,3-dioxolan-2-il-metil)-N-(2-propenil)-acetamida (PPG-1292), 3-dicloroacetil-2,2-dimetiloxazolidina (R-28725), 3-dicloroacetil-2,2,5-trimetil-oxazolidina (R-29148), ácido 4-(4-cloro-o-tolil)-butírico, ácido 4-(4-cloro-fenoxi)butírico, ácido difenilmetoxiacético, éster metílico del ácido difenilmetoxiacético, éster etílico del ácido difenilmetoxiacético, éster metílico del ácido 1-(2-cloro-fenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-carboxílico, éster etílico del ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-metil-1H-pirazol-3-carboxílico, éster etílico del ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-isopropil-1H-pirazol-3-carboxílico, éster etílico del ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-(1,1-dimetil-etil)-1Hpirazol-3-carboxílico, éster etílico del ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-carboxílico (véanse también compuestos relacionados en los documentos EP-A-269806 y EP-A-333131), éster etílico del ácido 5-(2,4-dicloro-bencil)-2-isoxazolin-3-carboxílico, éster etílico del ácido 5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxílico, éster etílico del ácido 5-(4-fluorofenil)-5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxílico (véanse también compuestos relacionados en el documento WO-A-91/08202), éster (1,3-dimetil-but-1-ílico) del ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-acético, éster 4-aliloxi-butílico del ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-acético, éster 1-aliloxi-prop-2-ílico del ácido 5-cloro-quinolin-8oxi-acético, éster metílico del ácido 5-cloro-quinoxalin-8-oxi-acético, éster etílico del ácido 5-cloro-quinolin-8oxiacético, éster alílico del ácido 5-cloro-quinoxalin-8-oxi-acético, éster 2-oxo-prop-1-ílico del ácido 5-cloroquinolin-8-oxiacético, éster dietílico del ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-malónico, éster dialílico del ácido 5-cloroquinoxalin-8-oxi-malónico, éster dietílico del ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-malónico (véanse también compuestos relacionados en el documento EP-A-582198), ácido 4-carboxi-croman-4-il-acético (AC-304415, véase el documento EP-A-613618), ácido 4-cloro-fenoxi-acético, 3,3'-dimetil-4-metoxi-benzofenona, 1-bromo-4-clorometil-sulfonilbenceno, 1-[4-(N-2-metoxibenzoilsulfamoil)-fenil]-3-metil-urea (alias N-(2-metoxi-benzoil)-4-[(metilamino-carbonil)-amino]-bencenosulfonamida), 1-[4-(N-2-metoxibenzoilsulfamoil)-fenil]-3,3-dimetilurea, 1-[4-(N-4,5-dimetilbenzoil-sulfamoil)-fenil]-3-metil-urea, 1-[4-(N-naftilsulfamoil)-fenil]-3,3-dimetil-urea, N-(2-metoxi-5-metil-benzoil)-4-(ciclopropilaminocarbonil)-bencenosulfonamida, y/o uno de los siguientes compuestos definidos mediante fórmulas generales de fórmula general (IIa)

$$(X^1)_m$$
  $A^1$   $R^{14}$  (IIa)

o de fórmula general (IIb)

$$X^3$$
 $X^2$ 
 $A^2$ 
 $B^{15}$ 
(IIb)

o de fórmula (IIc)

en la que

5

10

15

20

25

30

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

A<sup>1</sup> representa una de las agrupaciones heterocíclicas divalentes mostradas a continuación,

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

A<sup>2</sup> representa alcanodiílo con 1 ó 2 átomos de carbono eventualmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y/o alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-carbonilo y/o alqueniloxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo,

 $R^{14}$  representa hidroxilo, mercapto, amino, alcoxilo  $C_1$ - $C_6$ , alquiltio  $C_1$ - $C_6$ , alquilamino  $C_1$ - $C_6$  o di-(alquil  $C_1$ - $C_4$ )-amino,

 $R^{15}$  representa hidroxilo, mercapto, amino, alcoxilo  $C_1$ - $C_7$ , alqueniloxilo  $C_1$ - $C_6$ , alqueniloxi( $C_1$ - $C_6$ )-alcoxilo  $C_1$ - $C_6$ , alquilitio  $C_1$ - $C_6$ , alquilitio  $C_1$ - $C_6$  o di-(alquil  $C_1$ - $C_4$ )-amino,

R<sup>16</sup> representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente sustituido con flúor, cloro y/o bromo,

 $R^{17}$  representa hidrógeno, alquilo  $C_1$ - $C_6$ , alquenilo  $C_2$ - $C_6$  o alquinilo  $C_2$ - $C_6$  respectivamente eventualmente sustituido con flúor, cloro y/ o bromo, alcoxi( $C_1$ - $C_4$ )-alquilo  $C_1$ - $C_4$ , dioxolanil-alquilo  $C_1$ - $C_4$ , furilo, furil-alquilo  $C_1$ - $C_4$ , tienilo, tiazolilo, piperidinilo, o fenilo eventualmente sustituido con flúor, cloro y/o bromo o alquilo  $C_1$ - $C_4$ ,

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> respectivamente eventualmente sustituido con flúor, cloro y/ o bromo, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, dioxolanil-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, furilo, furil-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tienilo, tiazolilo, piperidinilo, o fenilo eventualmente sustituido con flúor, cloro y/o bromo o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, R<sup>17</sup> y R<sup>18</sup> también juntos representan alcanodiílo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> o oxaalcanodiílo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> respectivamente eventualmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, fenilo, furilo, un anillo de benceno condensado o con dos sustituyentes, que junto con el átomo de C al que están unidos forman un carbociclo de 5 ó 6 miembros,

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 respectivamente eventualmente sustituido 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 respectivamente eventualmente sustituido con hidroxilo, ciano, halógeno o alcoxilo 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 respectivamente eventualmente sustituido con flúor, cloro y/o bromo,

 $X^1$  representa nitro, ciano, halógeno, alquilo  $C_1$ - $C_4$ , haloalquilo  $C_1$ - $C_4$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_4$  o haloalcoxilo  $C_1$ - $C_4$ ,

- $X^2$  representa hidrógeno, ciano, nitro, halógeno, alquilo  $C_1$ - $C_4$ , haloalquilo  $C_1$ - $C_4$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_4$  o haloalcoxilo  $C_1$ - $C_4$ ,
- X³ representa hidrógeno, ciano, nitro, halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

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

$$O = \bigcap_{R^{24}}^{R^{23}} (X^5)_v \bigcap_{SO_2}^{R^{22}} (X^4)_t$$
 (IIId)

o de fórmula general (IIe)

$$R^{25} \xrightarrow[R]{0} (X^5)_v \\ SO_2 \xrightarrow[N]{0} (X^4)_t$$
 (IIe)

10 en las que

15

20

25

30

35

5

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

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

 $R^{24}$  representa hidrógeno, alquilo  $C_1$ - $C_6$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_6$ , alquiltio  $C_1$ - $C_6$ , alquilamino  $C_1$ - $C_6$  o di-(alquil  $C_1$ - $C_4$ )-amino respectivamente eventualmente sustituido con ciano, halógeno o alcoxilo  $C_1$ - $C_4$ , o cicloalquilo  $C_3$ - $C_6$ , cicloalquiloxilo  $C_3$ - $C_6$ , cicloalquiltio  $C_3$ - $C_6$  o cicloalquilamino  $C_3$ - $C_6$  respectivamente eventualmente sustituido con ciano, halógeno o alquilo  $C_1$ - $C_4$ ,

 $R^{25}$  representa hidrógeno, alquilo  $C_1$ - $C_6$  eventualmente sustituido con ciano, hidroxilo, halógeno o alcoxilo  $C_1$ - $C_4$ , alquenilo  $C_3$ - $C_6$  o alquinilo  $C_3$ - $C_6$  respectivamente eventualmente sustituido con ciano o halógeno, o cicloalquilo  $C_3$ - $C_6$  eventualmente sustituido con ciano, halógeno o alquilo  $C_1$ - $C_4$ ,

 $R^{26}$  representa hidrógeno,  $C_1\text{-}C_6\text{-}alquilo}$  eventualmente sustituido con ciano, hidroxilo, halógeno o alcoxilo  $C_1\text{-}C_4$ , alquenilo  $C_3\text{-}C_6$  o alquinilo  $C_3\text{-}C_6$  respectivamente eventualmente sustituido con ciano o halógeno, cicloalquilo  $C_3\text{-}C_6$  eventualmente sustituido con ciano, halógeno o alquilo  $C_1\text{-}C_4$ , o fenilo eventualmente sustituido con nitro, ciano, halógeno, alquilo  $C_1\text{-}C_4$ , haloalquilo  $C_1\text{-}C_4$ , alcoxilo  $C_1\text{-}C_4$  o haloalcoxilo  $C_1\text{-}C_4$ , o junto con  $R^{25}$  representa alcanodiílo  $C_2\text{-}C_6$  o oxaalcanodiílo  $C_2\text{-}C_6$  respectivamente eventualmente sustituido con alquilo  $C_1\text{-}C_4$ ,

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>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalcoxilo 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>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Los compuestos de acuerdo con la invención están definidos generalmente por la fórmula (I). A continuación se explican sustituyentes o intervalos preferentes de los restos expuestos en las fórmulas mencionadas anteriormente y a continuación:

W representa preferentemente hidrógeno, alquilo  $C_1$ - $C_6$ , alquenilo  $C_2$ - $C_6$ , alquinilo  $C_2$ - $C_6$ , halógeno, alcoxilo  $C_1$ - $C_6$ , haloalquilo  $C_1$ - $C_4$ , haloalcoxilo  $C_1$ - $C_4$  o ciano,

Χ representa preferentemente halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o ciano, representa preferentemente hidrógeno, halógeno, alquilo C1-C6, alquenilo C2-C6, alquinilo C2-C6, Υ alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, ciano, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalcoxilo, representa fenilo o piridilo sustituido con V<sup>1</sup> 5 representa preferentemente halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. ciano o nitro. representa preferentemente hidrógeno, halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,  $V^1 y V^2$ juntos representan preferentemente alcanodiílo C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, que puede estar sustituido eventualmente 10 con halógeno y/o alquilo C1-C2 y que puede estar interrumpido eventualmente con uno o dos átomos de azufre. Ζ representa preferentemente hidrógeno, halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ciano, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o haloalcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, representa preferentemente un grupo alcanodiílo C1-C4 eventualmente sustituido con alquilo C1-C4 Α 15 o representa C5-C8-cicloalquilo eventualmente sustituido con alquilo C1-C4, en el que eventualmente un grupo metileno está sustituido por oxígeno, В representa preferentemente hidrógeno o representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, alguenilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,  $alcoxi(C_1-C_6)$ -alcoxilo  $C_1-C_4$ ,  $alcoxi(C_1-C_4)$ -bis-alcoxilo  $C_1-C_4$  respectivamente eventualmente sustituido con halógeno, representa fenilo eventualmente sustituido con halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxilo  $C_1$ - $C_6$ , haloalquilo  $C_1$ - $C_4$ , haloalcoxilo  $C_1$ - $C_4$ , ciano o nitro, representa piridilo eventualmente sustituido con halógeno, alquilo  $C_1$ - $C_4$  o haloalquilo  $C_1$ - $C_2$ , pirimidilo, tiazolilo o 20 tienilo o representa cicloalquilo C3-C8 eventualmente sustituido con halógeno, alquilo C1-C4, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, en el que eventualmente uno o dos grupos metileno no directamente advacentes están sustituidos por oxígeno, dos grupos metileno están sustituidos por 25 el resto -O-CO- o tres grupos metileno están sustituidos por el resto -O-CO-O-. o A representa preferentemente un enlace y B representa hidrógeno, D representa preferentemente NH u oxígeno,  $Q^1$ representa preferentemente hidrógeno o representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquiltio(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> respectivamente eventualmente sustituido con halógeno o representa cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> eventualmente sustituido con halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alcoxilo C<sub>1</sub>-30 C<sub>4</sub> en el que eventualmente un grupo metileno está sustituido por oxígeno o representa fenilo, fenil-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> o hetarilo respectivamente eventualmente sustituido de una a dos veces con halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,  $Q^2$ representa preferentemente hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, o  $Q^1 y Q^2$ 35 representan junto con el carbono al que están unidos preferentemente un anillo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> eventualmente sustituido de una a dos veces con flúor, cloro, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o trifluorometilo, en el que eventualmente un grupo metileno puede estar sustituido por oxígeno, o  $Q^1 y Q^2$ representan junto con los átomos de carbono a los que están unidos preferentemente un anillo C3-C<sub>6</sub> eventualmente sustituido de una a dos veces con flúor, cloro, alguilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o

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

trifluorometilo, en el que eventualmente un grupo metileno puede estar sustituido por oxígeno.

40

G

# ES 2 437 036 T3

		en los que E representa un ion metálico o un ion amonio, L representa oxígeno o azufre y M representa oxígeno o azufre.
5	R <sup>1</sup>	representa preferentemente alquilo $C_1$ - $C_{20}$ , alquenilo $C_2$ - $C_{20}$ , alcoxi( $C_1$ - $C_8$ )-alquilo $C_1$ - $C_8$ , alquiltio( $C_1$ - $C_8$ )-alquilo $C_1$ - $C_8$ o polialcoxi( $C_1$ - $C_8$ )-alquilo $C_1$ - $C_8$ respectivamente eventualmente sustituido con halógeno o ciano o representa cicloalquilo $C_3$ - $C_8$ eventualmente sustituido con halógeno, alquilo $C_1$ - $C_6$ o alcoxilo $C_1$ - $C_6$ , en el que eventualmente uno o dos grupos metileno no
10		directamente adyacentes están sustituidos por oxígeno y/o azufre, representa fenilo eventualmente sustituido con halógeno, ciano, nitro, alquilo $C_1$ - $C_6$ , alcoxilo $C_1$ - $C_6$ , haloalquilo $C_1$ - $C_6$ , haloalcoxilo $C_1$ - $C_6$ , alquiltio $C_1$ - $C_6$ o alquilsulfonilo $C_1$ - $C_6$ , representa fenil-alquilo $C_1$ - $C_6$ eventualmente sustituido con halógeno, nitro, ciano, alquilo $C_1$ - $C_6$ , alcoxilo $C_1$ - $C_6$ , haloalquilo $C_1$ - $C_6$ o haloalcoxilo $C_1$ - $C_6$ ,
15		representa hetarilo de 5 ó 6 miembros eventualmente sustituido con halógeno o alquilo $C_1$ - $C_6$ con uno o dos heteroátomos de la serie oxígeno, azufre y nitrógeno, representa fenoxi-alquilo $C_1$ - $C_6$ eventualmente sustituido con halógeno o alquilo $C_1$ - $C_6$ o representa hetariloxi-alquilo $C_1$ - $C_6$ de 5 ó 6 miembros eventualmente sustituido con halógeno, amino o alquilo $C_1$ - $C_6$ con uno o dos heteroátomos de la serie oxígeno, azufre y nitrógeno.
20	$R^2$	representa preferentemente alquilo $C_1$ - $C_{20}$ , alquenilo $C_2$ - $C_{20}$ , alcoxi( $C_1$ - $C_8$ )-alquilo $C_2$ - $C_8$ o polialcoxi( $C_1$ - $C_8$ )-alquilo $C_2$ - $C_8$ respectivamente eventualmente sustituido con halógeno o ciano, representa cicloalquilo $C_3$ - $C_8$ eventualmente sustituido con halógeno, alquilo $C_1$ - $C_6$ o alcoxilo $C_1$ - $C_6$ o
		representa fenilo o bencilo respectivamente eventualmente sustituido con halógeno, ciano, nitro, alquilo $C_1$ - $C_6$ , alcoxilo $C_1$ - $C_6$ , haloalquilo $C_1$ - $C_6$ o haloalcoxilo $C_1$ - $C_6$ .
25	$R^3$	representa preferentemente alquilo $C_1$ - $C_8$ eventualmente sustituido con halógeno o respectivamente fenilo o bencilo eventualmente sustituido con halógeno, alquilo $C_1$ - $C_6$ , alcoxilo $C_1$ - $C_6$ , haloalquilo $C_1$ - $C_4$ , haloalcoxilo $C_1$ - $C_4$ , ciano o nitro.
30	R⁴ y R⁵	representan independientemente entre sí preferentemente alquilo $C_1$ - $C_8$ , alcoxilo $C_1$ - $C_8$ , alquilamino $C_1$ - $C_8$ , di-(alquil $C_1$ - $C_8$ )amino, alquiltio $C_1$ - $C_8$ o alqueniltio $C_3$ - $C_8$ respectivamente eventualmente sustituido con halógeno o representan fenilo, fenoxilo o feniltio respectivamente eventualmente sustituido con halógeno, nitro, ciano, alcoxilo $C_1$ - $C_4$ , haloalcoxilo $C_1$ - $C_4$ , alquiltio $C_1$ - $C_4$ , haloalquiltio $C_1$ - $C_4$ , alquiltio $C_1$ - $C_4$ o haloalquiltio $C_1$ - $C_4$ .
35	R <sup>6</sup> y R <sup>7</sup>	representan independientemente entre sí preferentemente hidrógeno, representan alquilo $C_1$ - $C_8$ , cicloalquilo $C_3$ - $C_8$ , alcoxilo $C_1$ - $C_8$ , alquenilo $C_3$ - $C_8$ o alcoxi( $C_1$ - $C_8$ )-alquilo $C_2$ - $C_8$ respectivamente eventualmente sustituido con halógeno o ciano, representan fenilo o bencilo respectivamente eventualmente sustituido con halógeno, alquilo $C_1$ - $C_8$ , haloalquilo $C_1$ - $C_8$ o alcoxilo $C_1$ - $C_8$ o juntos representan un resto alquileno eventualmente sustituido con alquilo $C_1$ - $C_6$ , en el que eventualmente un grupo metileno está sustituido por oxígeno o azufre.
40		nes de restos mencionados como preferentes halógeno representa flúor, cloro, bromo y yodo, en enta flúor, cloro y bromo.
	W	representa de manera especialmente preferente hidrógeno, cloro, bromo, yodo, alquilo $C_1$ - $C_4$ , alquenilo $C_2$ - $C_4$ , alquinilo $C_2$ - $C_4$ , alcoxilo $C_1$ - $C_4$ , haloalquilo $C_1$ - $C_2$ o haloalcoxilo $C_1$ - $C_2$ ,
45	X	representa de manera especialmente preferente cloro, bromo, yodo, alquilo $C_1$ - $C_4$ , alquenilo $C_2$ - $C_4$ , alquinilo $C_2$ - $C_4$ , alcoxilo $C_1$ - $C_4$ , alcoxilo $C_1$ - $C_4$ , alcoxilo $C_1$ - $C_4$ , haloalquilo $C_1$ - $C_2$ , haloalcoxilo $C_1$ - $C_2$ o ciano,
	Υ	representa de manera especialmente preferente en la posición 4 hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo, metoxilo, etoxilo, ciano, trifluorometilo, difuorometoxilo o trifluorometoxilo,
	Z	representa de manera especialmente preferente hidrógeno.
	W	representa también de manera especialmente preferente hidrógeno, cloro, bromo o alquilo C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> ,
50	X	representa también de manera especialmente preferente cloro, bromo, alquilo $C_1$ - $C_4$ , alcoxilo $C_1$ - $C_4$ , haloalquilo $C_1$ - $C_2$ , haloalcoxilo $C_1$ - $C_2$ o ciano,
	Υ	representa también de manera especialmente preferente en la posición 4 alquenilo $C_2$ - $C_4$ , alquinilo $C_2$ - $C_4$ o representa el resto



		•
	Z	representa también de manera especialmente preferente hidrógeno,
	V <sup>1</sup>	representa también de manera especialmente preferente flúor, cloro, alquilo $C_1$ - $C_4$ , alcoxilo $C_1$ - $C_4$ , haloalquilo $C_1$ - $C_2$ o haloalcoxilo $C_1$ - $C_2$ ,
5	$V^2$	representa también de manera especialmente preferente hidrógeno, flúor, cloro, alquilo $C_1$ - $C_4$ , alcoxilo $C_1$ - $C_4$ o haloalquilo $C_1$ - $C_2$ ,
	$V^1 y V^2$	juntos representan también de manera especialmente preferente -O-CH <sub>2</sub> -O- y -O-CF <sub>2</sub> -O
	W	representa igualmente de manera especialmente preferente hidrógeno, cloro, bromo o alquilo $C_1$ - $C_4$ ,
10	X	representa igualmente de manera especialmente preferente cloro, bromo, alquilo $C_1\text{-}C_4$ o haloalquilo $C_1\text{-}C_2,$
	Υ	representa igualmente de manera especialmente preferente en la posición 5 alquenilo $C_2\text{-}C_4$ , alquinilo $C_2\text{-}C_4$ , representa el resto
		$-\phantom{aaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaa$
15	Z	representa igualmente de manera especialmente preferente en la posición 4 hidrógeno, alquilo $C_1$ - $C_4$ o cloro,
	V <sup>1</sup>	representa igualmente de manera especialmente preferente flúor, cloro, alquilo $C_1$ - $C_4$ , alcoxilo $C_1$ - $C_4$ , haloalquilo $C_1$ - $C_2$ o haloalcoxilo $C_1$ - $C_2$ ,
20	$V^2$	representa igualmente de manera especialmente preferente hidrógeno, flúor, cloro, alquilo $C_1$ - $C_4$ , alcoxilo $C_1$ - $C_4$ o haloalquilo $C_1$ - $C_2$ ,
	$V^1 y V^2$	juntos representan igualmente de manera especialmente preferente -O-CH <sub>2</sub> -O- o -O-CF <sub>2</sub> -O
	W	representa además de manera especialmente preferente hidrógeno, alquilo $C_1$ - $C_4$ , alquenilo $C_2$ - $C_4$ , alquinilo $C_2$ - $C_4$ , alcoxilo $C_1$ - $C_4$ , cloro, bromo, yodo o trifluorometilo,
25	X	representa además de manera especialmente preferente cloro, bromo, yodo, alquilo $C_1$ - $C_4$ , alquenilo $C_2$ - $C_4$ , alquinilo $C_2$ - $C_4$ , alcoxilo $C_1$ - $C_4$ , alcoxilo $C_1$ - $C_4$ )-alcoxilo $C_1$ - $C_3$ , haloalquilo $C_1$ - $C_2$ , haloalcoxilo $C_1$ - $C_2$ o ciano,
	Υ	representa además de manera especialmente preferente en la posición 4 alquilo C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> ,
	Z	representa además de manera especialmente preferente hidrógeno.
30	W	representa adicionalmente de manera especialmente preferente hidrógeno, cloro, bromo, yodo, alquilo $C_1\text{-}C_4$ o alcoxilo $C_1\text{-}C_4$ ,
	X	representa adicionalmente de manera especialmente preferente cloro, bromo, yodo, alquilo $C_1$ - $C_4$ , alcoxilo $C_1$ - $C_4$ , haloalquilo $C_1$ - $C_2$ , haloalcoxilo $C_1$ - $C_2$ o ciano,
	Υ	representa adicionalmente de manera especialmente preferente en la posición 4 hidrógeno, cloro, bromo, alquilo $C_1$ - $C_4$ , haloalquilo $C_1$ - $C_2$ o haloalcoxilo $C_1$ - $C_2$ ,
35	Z	representa adicionalmente de manera especialmente preferente en la posición 3 ó 5 flúor, cloro, bromo, yodo, alquilo $C_1$ - $C_4$ , haloalquilo $C_1$ - $C_2$ , alcoxilo $C_1$ - $C_4$ o haloalcoxilo $C_1$ - $C_2$ .
	Α	representa de manera especialmente preferente un grupo alcanodiílo $C_1$ - $C_3$ eventualmente sustituido con alquilo $C_1$ - $C_2$ o representa cicloalquilo $C_5$ - $C_6$ en el que eventualmente un grupo metileno está sustituido por oxígeno.

40

В

 $representa \ de \ manera \ especialmente \ preferente \ hidrógeno \ o \ alquilo \ C_1\text{-}C_6, \ alquenilo \ C_2\text{-}C_6,$ 

alcoxilo  $C_1$ - $C_4$ , alcoxi $(C_1$ - $C_4)$ -alcoxilo  $C_1$ - $C_3$ , alcoxi $(C_1$ - $C_4)$ -bis-alcoxilo  $C_1$ - $C_3$  respectivamente eventualmente sustituido de una a tres veces con flúor o cloro, representa fenilo eventualmente sustituido de una a tres veces con flúor, cloro, bromo, alquilo  $C_1$ - $C_4$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_4$ , haloalquilo  $C_1$ - $C_2$ , haloalcoxilo  $C_1$ - $C_2$ , ciano o nitro, representa piridilo eventualmente sustituido de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, metilo, etilo o trifluorometilo, pirimidilo, tiazolilo o tienilo o representa cicloalquilo  $C_3$ - $C_6$  eventualmente sustituido de una a dos veces con flúor, cloro, metilo, metoxilo o trifluorometilo, en el que eventualmente un grupo metileno o dos grupos metileno no directamente adyacentes están sustituidos por oxígeno,

o A representa de manera especialmente preferente un enlace y B representa hidrógeno.

D representa de manera especialmente preferente NH u oxígeno.

representa de manera especialmente preferente hidrógeno, representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente sustituido de una a tres veces con flúor,

representa de manera especialmente preferente hidrógeno o alguilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

representan junto con el átomo de carbono al que están unidos de manera especialmente preferente un anillo  $C_3$ - $C_6$  eventualmente sustituido una vez con flúor, metilo, metoxilo o trifluorometilo, en el que eventualmente un grupo metileno puede estar sustituido por oxígeno, o

representan junto con los átomos de carbono a los que están unidos de manera especialmente preferente un anillo  $C_3$ - $C_6$  eventualmente sustituido una vez con flúor, metilo, metoxilo o trifluorometilo, en el que eventualmente un grupo metileno puede estar sustituido por oxígeno.

representa de manera especialmente preferente hidrógeno (a) o representa uno de los grupos

en los que

E representa un ion metálico o un ion amonio,

L representa oxígeno o azufre y

M representa oxígeno o azufre.

representa de manera especialmente preferente alquilo  $C_1$ - $C_{16}$ , alquenilo  $C_2$ - $C_{16}$ , alcoxi( $C_1$ - $C_6$ )-alquilo  $C_1$ - $C_4$ , alquiltio( $C_1$ - $C_6$ )-alquilo  $C_1$ - $C_4$  o polialcoxi( $C_1$ - $C_6$ )-alquilo  $C_1$ - $C_4$  respectivamente eventualmente sustituido de una a tres veces con flúor o cloro o representa cicloalquilo  $C_3$ - $C_7$  eventualmente sustituido de una a dos veces con flúor, cloro, alquilo  $C_1$ - $C_5$  o alcoxilo  $C_1$ - $C_5$ , en el que eventualmente uno o dos grupos metileno no directamente adyacentes están sustituidos por oxígeno y/o azufre.

representa fenilo eventualmente sustituido de una a tres veces con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, alquilo  $C_1$ - $C_4$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_4$ , haloalquilo  $C_1$ - $C_3$ , haloalcoxilo  $C_1$ - $C_3$ , alquiltio  $C_1$ - $C_4$  o alquilsulfonilo  $C_1$ - $C_4$ ,

representa fenil-alquilo  $C_1$ - $C_4$  eventualmente sustituido de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, alquilo  $C_1$ - $C_4$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_4$ , haloalquilo  $C_1$ - $C_3$ , o haloalcoxilo  $C_1$ - $C_3$ ,

representa pirazolilo, tiazolilo, piridilo, pirimidilo, furanilo o tienilo respectivamente eventualmente sustituido de una a dos veces con flúor, cloro, bromo o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

representa fenoxi-alquilo  $C_1$ - $C_5$  eventualmente sustituido de una a dos veces con flúor, cloro, bromo o alquilo  $C_1$ - $C_4$  o

representa piridiloxi-alquilo  $C_1$ - $C_5$ , pirimidiloxi-alquilo  $C_1$ - $C_5$  o tiazoliloxi-alquilo  $C_1$ - $C_5$  respectivamente eventualmente sustituido de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, amino o alquilo  $C_1$ - $C_4$ .

representa de manera especialmente preferente alquilo  $C_1$ - $C_{16}$ , alquenilo  $C_2$ - $C_{16}$ , alcoxi( $C_1$ - $C_6$ )-alquilo  $C_2$ - $C_6$  o polialcoxi( $C_1$ - $C_6$ )-alquilo  $C_2$ - $C_6$  respectivamente eventualmente sustituido de una a

10 D

Q<sup>1</sup>

 $Q^2$ 

Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup>

 $Q^1 y Q^2$ 

20 G

25

 $R^1$ 

30

35

40

R<sup>2</sup>

5		tres veces con flúor o cloro, representa cicloalquilo $C_3$ - $C_7$ eventualmente sustituido de una a dos veces con flúor, cloro, alquilo $C_1$ - $C_4$ o alcoxilo $C_1$ - $C_4$ o representa fenilo o bencilo respectivamente eventualmente sustituido de una a tres veces con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, alquilo $C_1$ - $C_4$ , alcoxilo $C_1$ - $C_3$ , haloalquilo $C_1$ - $C_3$ o haloalcoxilo $C_1$ - $C_3$ .
	R <sup>3</sup>	representa de manera especialmente preferente alquilo $C_1$ - $C_6$ eventualmente sustituido de una a tres veces con flúor o cloro o fenilo o bencilo respectivamente eventualmente sustituido de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, alquilo $C_1$ - $C_4$ , alcoxilo $C_1$ - $C_4$ , haloalcoxilo $C_1$ - $C_2$ , haloalquilo $C_1$ - $C_2$ , ciano o nitro.
10	R <sup>4</sup> y R <sup>5</sup>	representan independientemente entre sí de manera especialmente preferente alquilo $C_1$ - $C_6$ , alcoxilo $C_1$ - $C_6$ , alquilamino $C_1$ - $C_6$ , di-(alquil $C_1$ - $C_6$ )-amino, alquiltio $C_1$ - $C_6$ o alqueniltio $C_3$ - $C_4$ respectivamente eventualmente sustituido de una a tres veces con flúor o cloro o representan fenilo, fenoxilo o feniltio respectivamente eventualmente sustituido de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, nitro, ciano, alcoxilo $C_1$ - $C_3$ , haloalcoxilo $C_1$ - $C_3$ , alquiltio $C_1$ - $C_3$ , haloalquiltio $C_1$ - $C_3$ ,
15		alquilo $C_1$ - $C_3$ o haloalquilo $C_1$ - $C_3$ .
20	R <sup>6</sup> y R <sup>7</sup>	representan independientemente entre sí de manera especialmente preferente hidrógeno, representan alquilo $C_1$ - $C_6$ , cicloalquilo $C_3$ - $C_6$ , alcoxilo $C_1$ - $C_6$ , alquenilo $C_3$ - $C_6$ o alcoxi( $C_1$ - $C_6$ )-alquilo $C_2$ - $C_6$ respectivamente eventualmente sustituido de una a tres veces con flúor o cloro, representan respectivamente fenilo o bencilo eventualmente sustituido de una a tres veces con flúor, cloro, bromo, haloalquilo $C_1$ - $C_5$ , alquilo $C_1$ - $C_5$ o alcoxilo $C_1$ - $C_5$ , o juntos representan un resto alquileno $C_3$ - $C_6$ eventualmente sustituido con alquilo $C_1$ - $C_4$ , en el que eventualmente un grupo metileno está sustituido con oxígeno o azufre.
		ones de restos mencionadas como especialmente preferentes halógeno representa flúor, cloro y cular representa flúor y cloro.
25	W	representa de manera muy especialmente preferente hidrógeno, cloro, bromo, yodo, metilo, etilo, metoxilo, etoxilo o trifluorometilo,
	X	representa de manera muy especialmente preferente cloro, bromo, yodo, metilo, etilo, propilo, metoxilo, etoxilo, propoxilo, metoxi-etoxilo, etoxi-etoxilo, trifluorometilo, difuorometoxilo, trifluorometoxilo o ciano,
30	Υ	representa de manera muy especialmente preferente en la posición 4 hidrógeno, cloro, bromo, yodo, trifluorometilo o trifluorometoxilo,
	Z	representa de manera muy especialmente preferente hidrógeno.
	W	representa también de manera muy especialmente preferente hidrógeno, cloro, bromo, metilo o etilo,
35	X	representa también de manera muy especialmente preferente cloro, bromo, metilo, etilo, propilo, metoxilo, trifluorometilo, difuorometoxilo o ciano,
	Υ	representa también de manera muy especialmente preferente en la posición 4 vinilo, etinilo, propinilo o representa el resto
		$-\sqrt{\mathbf{v}^{1}}$
40	Z	representa también de manera muy especialmente preferente hidrógeno,
	$V^1$	representa también de manera muy especialmente preferente flúor, cloro, metilo, metoxilo, trifluorometilo o trifluorometoxilo,
	$V^2$	representa también de manera muy especialmente preferente hidrógeno, flúor, cloro, metilo, metoxilo o trifluorometilo.
45	W	representa igualmente de manera muy especialmente preferente hidrógeno, cloro o metilo,
	X	representa igualmente de manera muy especialmente preferente cloro, metilo o trifluorometilo,

representa igualmente de manera muy especialmente preferente en la posición 5 vinilo, etinilo,

#### propinilo o representa el resto



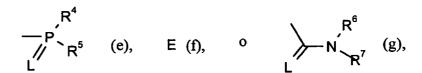
- Ζ representa igualmente de manera muy especialmente preferente en la posición 4 hidrógeno o metilo, 5 representa igualmente de manera muy especialmente preferente flúor, cloro, metilo, metoxilo, trifluorometilo o trifluorometoxilo, representa igualmente de manera muy especialmente preferente hidrógeno, flúor, cloro, metilo, metoxilo o trifluorometilo. W representa además de manera muy especialmente preferente hidrógeno, metilo, etilo, metoxilo, 10 etoxilo, cloro, bromo o yodo, Χ representa además de manera muy especialmente preferente cloro, bromo, yodo, metilo, etilo, propilo, metoxilo, etoxilo, propoxilo, metoxi-etoxilo, etoxi-etoxilo, trifluorometilo, difluoro-metoxilo, trifluorometoxilo o ciano, Υ representa además de manera muy especialmente preferente en la posición 4 metilo o etilo, 15 Ζ representa además de manera muy especialmente preferente hidrógeno. W representa adicionalmente de manera muy especialmente preferente hidrógeno, cloro, bromo, yodo, metilo o etilo, Х representa adicionalmente de manera muy especialmente preferente cloro, bromo, yodo, metilo, etilo, metoxilo, trifluorometilo, difuorometoxilo o trifluorometoxilo, representa adicionalmente de manera muy especialmente preferente en la posición 4 hidrógeno, 20 Υ cloro, bromo, yodo, metilo o etilo, Ζ representa adicionalmente de manera muy especialmente preferente en la posición 3 ó 5 flúor. cloro, bromo, yodo, metilo, etilo, trifluorometilo o trifluorometoxilo. Α representa de manera muy especialmente preferente -CH<sub>2</sub>-, -CHCH<sub>3</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CHCH<sub>3</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CHCH<sub>3</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CHCH<sub>3</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>-, -CH<sub>2</sub>-, -C 25 CH2-CH2-CH2-. В representa de manera muy especialmente preferente hidrógeno, metilo, etilo, propilo, iso-propilo, butilo, iso-butilo, alquenilo C2-C4, metoxilo, etoxilo, propoxilo, isopropoxilo, butoxilo, isobutoxilo, metoxi-etoxilo, etoxi-etoxilo, representa fenilo eventualmente sustituido de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, metilo, metoxilo, trifluorometilo, trifluorometoxilo, ciano o nitro, representa ciclopropilo, representa ciclopentilo o ciclohexilo, en el que eventualmente un grupo metileno está 30 sustituido por oxígeno, o A representa de manera muy especialmente preferente un enlace y B representa hidrógeno. D representa de manera muy especialmente preferente NH u oxígeno.  $Q^1$ representa de manera muy especialmente preferente hidrógeno, metilo o etilo. 35  $Q^2$ representa de manera muy especialmente preferente hidrógeno, metilo o etilo. representan junto con el átomo de carbono al que están unidos de manera muy especialmente preferente ciclopropilo, ciclopentilo o ciclohexilo, o
  - representa de manera muy especialmente preferente hidrógeno (a) o representa uno de los grupos

representan junto con los átomos de carbono a los que están unidos de manera muy

especialmente preferente un anillo C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> eventualmente interrumpido con oxígeno.

40

G



en los que E representa un ion metálico o un ion amonio, L representa oxígeno o azufre y M representa oxígeno o azufre.

Figure 1.2 representa de manera muy especialmente preferente alquilo  $C_1$ - $C_{10}$ , alquenilo  $C_2$ - $C_{10}$ , alcoxi( $C_1$ - $C_4$ )-alquilo  $C_1$ - $C_2$ , alquiltio( $C_1$ - $C_4$ )-alquilo  $C_1$ - $C_2$  respectivamente eventualmente sustituido de una a tres veces con flúor o cloro o representa cicloalquilo  $C_3$ - $C_6$  eventualmente sustituido una vez con flúor, cloro, metilo, etilo o metoxilo,

representa fenilo eventualmente sustituido de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, metoxilo, etoxilo, trifluorometilo o trifluorometoxilo, representa furanilo, tienilo o piridilo respectivamente eventualmente sustituido una vez con cloro,

bromo o metilo.

10

15

20

25

30

 $R^2$ 

 $R^3$ 

 $R^4 v R^5$ 

 $R^6 v R^7$ 

W

Χ

W

representa de manera muy especialmente preferente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> o alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> respectivamente eventualmente sustituido de una a tres veces con flúor o cloro,

representa ciclopentilo o ciclohexilo

o representa fenilo o bencilo respectivamente eventualmente sustituido de una a dos veces con flúor, cloro, ciano, nitro, metilo, etilo, metoxilo, trifluorometilo o trifluorometoxilo.

representa de manera muy especialmente preferente metilo, etilo, propilo o iso-propilo respectivamente eventualmente sustituido de una a tres veces con flúor o cloro, o fenilo eventualmente sustituido una vez con flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, iso-propilo, terc-butilo, metoxilo, etoxilo, iso-propoxilo, trifluorometilo, trifluorometoxilo, ciano o nitro.

representan independientemente entre sí de manera muy especialmente preferente alcoxilo  $C_1$ - $C_4$  o alquiltio  $C_1$ - $C_4$  o representan fenilo, fenoxilo o feniltio respectivamente eventualmente sustituido una vez con flúor, cloro, bromo, nitro, ciano, metilo, metoxilo, trifluorometilo o trifluorometoxilo.

representan independientemente entre sí de manera muy especialmente preferente hidrógeno, representan alquilo  $C_1$ - $C_4$ , cicloalquilo  $C_3$ - $C_6$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_4$ , alquenilo  $C_3$ - $C_4$  o alcoxi( $C_1$ - $C_4$ )-alquilo  $C_2$ - $C_4$ , representan fenilo eventualmente sustituido de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, metilo, metoxilo o trifluorometilo, o juntos representan un resto alquileno  $C_5$ - $C_6$ , en el que eventualmente un grupo metileno está sustituido con oxígeno o azufre.

representa en particular preferentemente metilo, etilo o metoxilo,

representa en particular preferentemente cloro, metilo, etilo o metoxilo,

Y representa en particular preferentemente en la posición 4 cloro o bromo,

Z representa en particular preferentemente hidrógeno.

representa igualmente en particular preferentemente hidrógeno,

35 X representa igualmente en particular preferentemente metilo,

Y representa igualmente en particular preferentemente en la posición 5 el resto,

Z representa en particular preferentemente en la posición 4 hidrógeno.

W representa además en particular preferentemente metilo o etilo,

40 X representa además en particular preferentemente cloro, bromo o metilo,

Y representa además en particular preferentemente en la posición 4 metilo,

Z representa además en particular preferentemente hidrógeno.

#### ES 2 437 036 T3

A representa en particular preferentemente -CH<sub>2</sub>- o -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-,

B representa en particular preferentemente hidrógeno, metilo, etilo, propilo, metoxilo o ciclopropilo, o A representa en particular preferentemente un enlace y B representa hidrógeno.

D representa en particular preferentemente NH.

Q¹ representa en particular preferentemente hidrógeno.

Q<sup>2</sup> representa en particular preferentemente hidrógeno.

G representa en particular preferentemente hidrógeno (a) o representa uno de los grupos

$$\begin{array}{c|c}
 & \downarrow \\
 & \downarrow \\
 & R^1 \text{ (b),} 
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & \downarrow \\
 & M
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & \downarrow \\
 & \downarrow \\
 & \text{(c),} 
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & SO_2 - R^3 \\
 & \text{(d),} 
\end{array}$$

E (f), o

 $N'^{R^6}$  (g),

10

25

35

5

destacándose preferentemente hidrógeno, los grupos (b) y (c),

en los que

E representa un ion metálico,

L representa oxígeno y

15 M representa oxígeno.

R<sup>1</sup> representa en particular preferentemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, representa fenilo eventualmente sustituido una vez con cloro.

R<sup>2</sup> representa en particular preferentemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> o alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>,

R<sup>3</sup> representa en particular preferentemente metilo.

20 R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> representan juntos en particular preferentemente un resto alquileno C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, en el que eventualmente un grupo metileno está sustituido por oxígeno.

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

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

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

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

De acuerdo con la invención se prefieren en particular los compuestos de fórmula (I) en los que se encuentra una combinación de los significados expuestos anteriormente como en particular preferentes.

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

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

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

Tabla 1

B-A-O OH X						
		L/\(	\\\\_3\'	z		
		п "о	vv	(I-1-a)		
Α	В	Х	W	Υ	Z	
CH <sub>2</sub>	Н	CH₃	Н	Н	Н	
CH <sub>2</sub>	Н	Br	Н	Н	Н	
CH <sub>2</sub>	Н	CI	Н	Н	Н	
CH <sub>2</sub>	Н	CF₃	Н	Н	Н	
CH <sub>2</sub>	Н	OCH₃	Н	Н	Н	
CH <sub>2</sub>	Н	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Н	Н	Н	
CH <sub>2</sub>	Н	Br	Н	4-Cl	Н	
CH <sub>2</sub>	Н	CI	Н	4-Br	Н	
CH <sub>2</sub>	Н	CI	Н	4-Cl	Н	
CH <sub>2</sub>	Н	CI	Н	4-CH₃	Н	
CH <sub>2</sub>	Н	CH₃	Н	4-Cl	Н	
CH <sub>2</sub>	Н	CH₃	Н	4-CH₃	Н	
CH <sub>2</sub>	Н	CI	CI	Н	Н	
CH <sub>2</sub>	Н	CI	OCH <sub>3</sub>	Н	Н	
CH <sub>2</sub>	Н	CI	CH₃	Н	Н	
CH <sub>2</sub>	Н	CI	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Н	Н	
CH <sub>2</sub>	Н	OCH₃	OCH <sub>3</sub>	Н	Н	
CH <sub>2</sub>	Н	CH₃	CH₃	Н	Н	
CH <sub>2</sub>	Н	Br	CH₃	4-Br	Н	
CH <sub>2</sub>	Н	CI	CI	4-CH₃	Н	
CH <sub>2</sub>	Н	CH <sub>3</sub>	Br	4-CH₃	Н	
CH <sub>2</sub>	Н	CH <sub>3</sub>	CI	4-CH₃	Н	
CH <sub>2</sub>	Н	OCH₃	CH <sub>3</sub>	4-CH₃	Н	
CH <sub>2</sub>	Н	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	Н	
CH <sub>2</sub>	Н	OC₃H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	Н	
CH <sub>2</sub>	Н	CH₃	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	Н	
CH <sub>2</sub>	Н	Br	Br	4-CH <sub>3</sub>	Н	
CH <sub>2</sub>	Н	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Br	Н	
CH <sub>2</sub>	Н	C₂H₅	CH₃	Н	Н	

Α	В	X	W	Υ	Z
CH <sub>2</sub>	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Н	Н
CH <sub>2</sub>	Н	OCH₃	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-CH₃	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CH₃	CH₃	4-OCH₃	Н
CH <sub>2</sub>	Н	Br	CI	4-CH₃	Н
CH <sub>2</sub>	Н	Br	CH₃	4-Cl	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CI	CH₃	4-Br	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CH₃	CH <sub>3</sub>	4-Cl	Н
CH <sub>2</sub>	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH₃	4-CH₃	Н
CH <sub>2</sub>	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH₃	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Н
CH <sub>2</sub>	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-CH₃	Н
CH <sub>2</sub>	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Н
CH <sub>2</sub>	Н	C₂H₅	CH₃	4-Cl	Н
CH <sub>2</sub>	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Cl	Н
CH <sub>2</sub>	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH₃	4-Br	Н
CH <sub>2</sub>	Н	C₂H₅	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Br	Н
CH <sub>2</sub>	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CI	4-CH₃	Н
CH <sub>2</sub>	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	4-CH₃	Н
CH <sub>2</sub>	Н	C₂H₅	CI	4-Cl	Н
CH <sub>2</sub>	Н	C₂H₅	Br	4-Br	Н
CH <sub>2</sub>	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CI	4-Br	Н
CH <sub>2</sub>	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	4-Cl	Н
CH <sub>2</sub>	Н	OCH₃	CH₃	4-Cl	Н
CH <sub>2</sub>	Н	OCH₃	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Cl	Н
CH <sub>2</sub>	Н	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	Н
CH <sub>2</sub>	Н	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Cl	Н
CH <sub>2</sub>	Н	Cl	OCH <sub>3</sub>	4-CH₃	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CI	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-CH₃	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CI	CI	4-Cl	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CI	Н	4-Cl	5-CI
CH <sub>2</sub>	Н	CH₃	Н	4-CH <sub>3</sub>	5-CH₃
CH <sub>2</sub>	Н	CH₃	Н	4-Cl	5-CH₃
CH <sub>2</sub>	Н	Br	Н	4-Cl	5-CH₃

# ES 2 437 036 T3

# (continuación)

Α	В	X	W	Y	Z
CH <sub>2</sub>	Н	Br	Н	4-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>
CH <sub>2</sub>	Н	CI	Н	4-Br	5-CH <sub>3</sub>
CH <sub>2</sub>	Н	CI	Н	4-Cl	5-CH₃
CH <sub>2</sub>	Н	CH₃	Н	4-Br	5-CH <sub>3</sub>
CH <sub>2</sub>	Н	CI	Н	4-CH₃	5-CI
CH <sub>2</sub>	Н	CH₃	Н	Н	5-CH <sub>3</sub>
CH <sub>2</sub>	Н	CI	Н	Н	5-CH <sub>3</sub>
CH <sub>2</sub>	Н	Br	Н	Н	5-CH <sub>3</sub>
CH <sub>2</sub>	Н	CH₃	Н	Н	5-CI
CH <sub>2</sub>	Н	CH <sub>3</sub>	Н	Н	5-Br
CH <sub>2</sub>	Н	CH₃	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>
CH <sub>2</sub>	Н	CH₃	CH <sub>3</sub>	4-CH₃	5-Cl
CH <sub>2</sub>	Н	CH₃	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	5-Br
CH <sub>2</sub>	Н	CH₃	CH <sub>3</sub>	Н	3-Cl
CH <sub>2</sub>	Н	CH₃	CH₃	Н	3-Br
CH <sub>2</sub>	Н	CI	Cl	Н	3-Br
CH <sub>2</sub>	Н	CH₃	CH <sub>3</sub>	4-(4-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	Н
CH <sub>2</sub>	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	4-(4-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	Н
CH <sub>2</sub>	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-(4-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	Н
CH <sub>2</sub>	Н	Cl	CH <sub>3</sub>	4-(4-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CI	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-(4-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CH₃	Н	5-(4-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CH₃	CH <sub>3</sub>	5-(4-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CH₃	Н	5-(4-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	4-CH <sub>3</sub>
CH <sub>2</sub>	Н	CH₃	CH <sub>3</sub>	5-(4-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	4-CH <sub>3</sub>
CH <sub>2</sub>	Н	Cl	Н	5-(4-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	Н
CH <sub>2</sub>	Н	O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	Н
CH <sub>2</sub>	Н	O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Cl	Н
CH <sub>2</sub>	Н	O-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Br	Н
CH <sub>2</sub>	Н	O-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Br	Н
CH <sub>2</sub>	Н	O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Br	Н
CH <sub>2</sub>	Н	O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Br	Н
CH <sub>2</sub>	Н	I	Н	Н	Н

Α	В	Х	W	Υ	Z
CH <sub>2</sub>	Н	I	Н	4-CH <sub>3</sub>	Н
CH <sub>2</sub>	Н	I	CH₃	Н	Н
CH <sub>2</sub>	Н	I	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Н	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CH₃	Н	Н	5-I
CH <sub>2</sub>	Н	CH <sub>3</sub>	Н	4-CH₃	5-I
CH <sub>2</sub>	Н	I	CH₃	4-CH <sub>3</sub>	Н
CH <sub>2</sub>	Н	I	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub>	Н
CH <sub>2</sub>	Н	I	CH <sub>3</sub>	4-Cl	Н
CH <sub>2</sub>	Н	I	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Cl	Н
CH <sub>2</sub>	Н	I	CI	4-CH₃	Н
CH <sub>2</sub>	Н	I	Н	4-CH₃	5-CH <sub>3</sub>
CH <sub>2</sub>	Н	CH₃	Н	4-1	Н
CH <sub>2</sub>	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Н	4-1	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-1	Н
CH <sub>2</sub>	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH₃	4-1	Н
CH <sub>2</sub>	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-1	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CI	CH <sub>3</sub>	4-1	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CI	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-1	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CH <sub>3</sub>	Н	4-1	5-CH₃
CH <sub>2</sub>	Н	CH <sub>3</sub>	CH₃	Н	3-I
CH <sub>2</sub>	Н	I	Н	Н	5-CH <sub>3</sub>

## Tabla 2:

A, W, X, Y y Z tal como se ha indicado en la tabla 1 B =  $CH_3$ 

# Tabla 3:

A, W, X, Y y Z tal como se ha indicado en la tabla 1 B =  $C_2H_5$ 

## Tabla 4:

A, W, X, Y y Z tal como se ha indicado en la tabla 1 B =  $C_3H_7$ 

## Tabla 5:

A, W, X, Y y Z tal como se ha indicado en la tabla 1 B = i- $C_3H_7$ 

10

5

## Tabla 6:

A, W, X, Y y Z tal como se ha indicado en la tabla 1  $_{\text{B=}}$ 

## Tabla 7:

A, W, X, Y y Z tal como se ha indicado en la tabla 1

#### Tabla 8:

A, W, X, Y y Z tal como se ha indicado en la tabla 1 A = -CH $_2$ -CH $_2$ -; B = OCH $_3$ 

## Tabla 9:

A, W, X, Y y Z tal como se ha indicado en la tabla 1 A = -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-; B =  $OC_2H_5$ 

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

Tabla 10

B-A-O	ÒН	Χ	
	$\searrow$		
	$ \nearrow $	Je 34	Z
	0	W	(I-2-a)

Α	В	X	W	Y	Z
CH <sub>2</sub>	Н	CH₃	Н	Н	Н
CH <sub>2</sub>	Н	Br	Н	Н	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CI	Н	Н	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CF <sub>3</sub>	Н	Н	Н
CH <sub>2</sub>	Н	OCH <sub>3</sub>	Н	Н	Н
CH <sub>2</sub>	Н	Br	Н	4-CI	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CI	Н	4-Br	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CI	Н	4-CI	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CI	Н	4-CH <sub>3</sub>	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CH₃	Н	4-CI	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CH₃	Н	4-CH <sub>3</sub>	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CI	CI	Н	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CI	OCH <sub>3</sub>	Н	Н
$CH_2$	Н	CI	CH <sub>3</sub>	Н	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CI	$OC_2H_5$	Н	Н
CH <sub>2</sub>	Н	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	Н	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Н	Н

15

10

5

Α	В	X	W	Υ	Z
CH <sub>2</sub>	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	Н	Н
CH <sub>2</sub>	Н	$C_2H_5$	$C_2H_5$	Н	Н
CH <sub>2</sub>	Н	Br	CH <sub>3</sub>	4-Br	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CI	CI	4-CH <sub>3</sub>	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CH <sub>3</sub>	Br	4-CH <sub>3</sub>	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CH <sub>3</sub>	CI	4-CH <sub>3</sub>	Н
CH <sub>2</sub>	Н	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	Н
CH <sub>2</sub>	Н	OCH <sub>3</sub>	$C_2H_5$	4-CH <sub>3</sub>	Н
CH <sub>2</sub>	Н	$OC_2H_5$	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	Н
CH <sub>2</sub>	Н	$OC_3H_7$	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	Н
CH <sub>2</sub>	Н	Br	Br	4-CH <sub>3</sub>	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CI	CI	4-CH <sub>3</sub>	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CH <sub>3</sub>	CH₃	4-Br	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CH <sub>3</sub>	CH₃	4-OCH <sub>3</sub>	Н
CH <sub>2</sub>	Н	Br	CI	4-CH <sub>3</sub>	Н
CH <sub>2</sub>	Н	Br	CH₃	4-Cl	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CI	CH <sub>3</sub>	4-Br	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	Н
CH <sub>2</sub>	Н	$C_2H_5$	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	Н
CH <sub>2</sub>	Н	$C_2H_5$	$C_2H_5$	4-CH <sub>3</sub>	Н
CH <sub>2</sub>	Н	$C_2H_5$	CH₃	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Н
CH <sub>2</sub>	Н	$C_2H_5$	$C_2H_5$	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Н
CH <sub>2</sub>	Н	$C_2H_5$	CH <sub>3</sub>	4-Cl	Н
CH <sub>2</sub>	Н	$C_2H_5$	$C_2H_5$	4-Cl	Н
CH <sub>2</sub>	Н	$C_2H_5$	CH <sub>3</sub>	4-Br	Н
CH <sub>2</sub>	Н	$C_2H_5$	$C_2H_5$	4-Br	Н
CH <sub>2</sub>	Н	$C_2H_5$	CI	4-CH₃	Н
CH <sub>2</sub>	Н	$C_2H_5$	Br	4-CH <sub>3</sub>	Н
CH <sub>2</sub>	Н	$C_2H_5$	CI	4-Cl	Н
CH <sub>2</sub>	Н	$C_2H_5$	Br	4-Br	Н
CH <sub>2</sub>	Н	$C_2H_5$	CI	4-Br	Н
CH <sub>2</sub>	Н	$C_2H_5$	Br	4-Cl	Н

A	В	X	W	Υ	Z
CH <sub>2</sub>	Н	OCH <sub>3</sub>	CH₃	4-Cl	Н
CH <sub>2</sub>	Н	OCH <sub>3</sub>	$C_2H_5$	4-Cl	Н
CH <sub>2</sub>	Н	$OC_2H_5$	CH <sub>3</sub>	4-Cl	Н
CH <sub>2</sub>	Н	$OC_2H_5$	$C_2H_5$	4-Cl	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CI	OCH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CI	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub>	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CH₃	CH₃	4-Cl	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CI	Н	4-Cl	5-CI
CH <sub>2</sub>	Н	CH₃	Н	4-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>
CH <sub>2</sub>	Н	CH₃	Н	4-Cl	5-CH <sub>3</sub>
CH <sub>2</sub>	Н	Br	Н	4-Cl	5-CH <sub>3</sub>
CH <sub>2</sub>	Н	Br	Н	4-CH₃	5-CH <sub>3</sub>
CH <sub>2</sub>	Н	CI	Н	4-Br	5-CH <sub>3</sub>
CH <sub>2</sub>	Н	CI	Н	4-Cl	5-CH <sub>3</sub>
CH <sub>2</sub>	Н	CH₃	Н	4-Br	5-CH <sub>3</sub>
CH <sub>2</sub>	Н	CI	Н	4-CH <sub>3</sub>	5-Cl
CH <sub>2</sub>	Н	CH₃	Н	Н	5-CH <sub>3</sub>
CH <sub>2</sub>	Н	CI	Н	Н	5-CH <sub>3</sub>
CH <sub>2</sub>	Н	Br	Н	Н	5-CH <sub>3</sub>
CH <sub>2</sub>	Н	CH <sub>3</sub>	Н	Н	5-CI
CH <sub>2</sub>	Н	CH <sub>3</sub>	Н	Н	5-Br
CH <sub>2</sub>	Н	CH₃	CH₃	4-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>
CH <sub>2</sub>	Н	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	5-CI
CH <sub>2</sub>	Н	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	5-Br
CH <sub>2</sub>	Н	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Н	3-CI
CH <sub>2</sub>	Н	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Н	3-Br
CH <sub>2</sub>	Н	CI	CI	Н	3-Br
CH <sub>2</sub>	Н	CH₃	CH₃	4-(4-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	Н
CH <sub>2</sub>	Н	$C_2H_5$	CH <sub>3</sub>	4-(4-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	Н
CH <sub>2</sub>	Н	$C_2H_5$	$C_2H_5$	4-(4-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CI	CH <sub>3</sub>	4-(4-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CI	$C_2H_5$	4-(4-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CH <sub>3</sub>	Н	5-(4-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	5-(4-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	Н

Α	В	X	W	Υ	Z
CH <sub>2</sub>	Н	CH₃	Н	5-(4-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	4-CH <sub>3</sub>
CH <sub>2</sub>	Н	CH₃	CH <sub>3</sub>	5-(4-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	4-CH <sub>3</sub>
$CH_2$	Н	CI	Н	5-(4-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	Н
$CH_2$	Н	1	Н	Н	Н
CH <sub>2</sub>	Н	1	Н	4-CH <sub>3</sub>	Н
CH <sub>2</sub>	Н	1	CH <sub>3</sub>	Н	Н
CH <sub>2</sub>	Н	1	$C_2H_5$	Н	Н
$CH_2$	Н	CH <sub>3</sub>	Н	Н	5-I
CH <sub>2</sub>	Н	CH₃	Н	4-CH <sub>3</sub>	5-I
CH <sub>2</sub>	Н	1	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	Н
CH <sub>2</sub>	Н	1	$C_2H_5$	4-CH <sub>3</sub>	Н
CH <sub>2</sub>	Н	1	CH₃	4-Cl	Н
CH <sub>2</sub>	Н	1	C <sub>2</sub> H	4-CI	Н
CH <sub>2</sub>	Н	1	CI	4-CH <sub>3</sub>	Н
CH <sub>2</sub>	Н	1	Н	4-CH <sub>3</sub>	5-CH₃
CH <sub>2</sub>	Н	CH <sub>3</sub>	Н	4-I	Н
CH <sub>2</sub>	Н	$C_2H_5$	Н	4-I	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CH₃	CH <sub>3</sub>	4-I	Н
CH <sub>2</sub>	Н	$C_2H_5$	CH <sub>3</sub>	4-I	Н
CH <sub>2</sub>	Н	$C_2H_5$	$C_2H_5$	4-I	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CI	CH <sub>3</sub>	4-I	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CI	$C_2H_5$	4-I	Н
CH <sub>2</sub>	Н	CH₃	Н	4-I	5-CH₃
CH <sub>2</sub>	Н	CH₃	CH <sub>3</sub>	Н	3-I
CH <sub>2</sub>	Н	1	Н	Н	5-CH₃

## <u>Tabla 11:</u>

A, W, X, Y y Z tal como se ha indicado en la tabla 10  $B = CH_{\rm 3}$ 

## <u>Tabla 12:</u>

 $A,\,W,\,X,\,Y\,y\,Z\,tal$  como se ha indicado en la tabla 10  $B=C_2H_5$ 

# Tabla 13:

A, W, X, Y y Z tal como se ha indicado en la tabla 10  $B = C_3 H_7\,$ 

10

5

#### Tabla 14:

A, W, X, Y y Z tal como se ha indicado en la tabla 10  $B = i-C_3H_7$ 

#### Tabla 15:

A, W, X, Y y Z tal como se ha indicado en la tabla 10

#### Tabla 16:

A, W, X, Y y Z tal como se ha indicado en la tabla 10

10 <u>Tabla 17:</u>

5

15

30

35

40

W, X, Y y Z tal como se ha indicado en la tabla 10  $A = -CH_2-CH_2-$ ;  $B = OCH_3$ 

#### Tabla 18:

W, X, Y y Z tal como se ha indicado en la tabla 10  $A = -CH_2-CH_2-$ ;  $B = OC_2H_5$ 

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

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

20 A<sup>1</sup> representa preferentemente una de las agrupaciones heterocíclicas divalentes mostradas a continuación

$$R^{19}$$
  $R^{19}$   $R^{19}$   $R^{19}$   $R^{19}$   $R^{19}$   $R^{21}$   $O-N$ 

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

A<sup>2</sup> representa preferentemente metileno o etileno respectivamente eventualmente sustituido con metilo, etilo, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo o alquiloxicarbonilo.

25 R<sup>14</sup> representa preferentemente hidroxilo, mercapto, amino, metoxilo, etoxilo, n- o i-propoxilo, n-, i-, s- o t-butoxilo, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, n-, i-, s- o t-butiltio, metilamino, dimetilamino o dietilamino.

R<sup>15</sup> representa preferentemente hidroxilo, mercapto, amino, metoxilo, etoxilo, n- o i-propoxilo, n-, i-, s- o t-butoxilo, 1-metil-hexiloxilo, aliloxilo, 1-aliloximetil-etoxilo, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, n-, i-, s- o t-butiltio, metilamino, etilamino, n- o i-propilamino, n-, i-, s- o t-butilamino, dimetilamino o dietilamino.

R<sup>16</sup> representa preferentemente metilo, etilo, n- o i-propilo respectivamente eventualmente sustituido con flúor, cloro y/o bromo.

R<sup>17</sup> representa preferentemente 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, tiazolilo, piperidinilo respectivamente eventualmente sustituido con flúor y/o cloro, o fenilo eventualmente sustituido con flúor, cloro, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo.

R<sup>18</sup> representa preferentemente hidrógeno, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, propenilo, butenilo, propinilo o butinilo, metoximetil, etoximetilo, metoxietilo, etoxietilo, dioxolanilmetilo, furilo, furilmetilo, tienilo, tiazolilo, piperidinilo respectivamente eventualmente sustituido con flúor y/o cloro, o fenilo eventualmente 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 restos -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 sustituidos eventualmente con metilo, etilo, furilo, fenilo, un anillo de benceno condensado o con dos sustituyentes que junto con el átomo de carbono

## ES 2 437 036 T3

al que están unidos forman un carbociclo de 5 ó 6 miembros.

- R<sup>19</sup> representa preferentemente hidrógeno, ciano, flúor, cloro, bromo, o representa metilo, etilo, n- o i-propilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo o fenilo respectivamente eventualmente sustituido con flúor, cloro y/o bromo.
- France de la representa preferentemente hidrógeno, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo respectivamente eventualmente sustituido con hidroxilo, ciano, flúor, cloro, metoxilo, etoxilo, n- o i-propoxilo.
  - R<sup>21</sup> representa preferentemente 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 respectivamente eventualmente sustituido con flúor, cloro y/o bromo.
- 10 X<sup>1</sup> representa preferentemente nitro, ciano, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, difluorometilo, diclorometilo, trifluorometilo, triclorometilo, clorodifluorometilo, fluorodiclorometilo, metoxilo, etoxilo, n- o i-propoxilo, difuorometoxilo o trifluorometoxilo.
  - X<sup>2</sup> representa preferentemente hidrógeno, nitro, ciano, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, difluorometilo, diclorometilo, trifluorometilo, triclorometilo, clorodifluorometilo, fluorodiclorometilo, metoxilo, etoxilo, n- o i-propoxilo, difuorometoxilo o trifluorometoxilo.
  - X<sup>3</sup> representa preferentemente hidrógeno, nitro, ciano, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, difluorometilo, diclorometilo, trifluorometilo, triclorometilo, clorodifluorometilo, fluorodiclorometilo, metoxilo, etoxilo, n- o i-propoxilo, difuorometoxilo o trifluorometoxilo.
  - t representa preferentemente los números 0, 1, 2, 3 ó 4.
- 20 v representa preferentemente los números 0, 1, 2, 3 ó 4.

15

- R<sup>22</sup> representa preferentemente hidrógeno, metilo, etilo, n- o i-propilo.
- R<sup>23</sup> representa preferentemente hidrógeno, metilo, etilo, n- o i-propilo.
- representa preferentemente hidrógeno, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, metoxilo, etoxilo, n- o i-propoxilo, n-, i-, s- o t-butilo, metilamino, etilamino, n- o i-propilamino, n-, i-, s- o t-butilamino, etilamino, n- o i-propilamino, n-, i-, s- o t-butilamino, dimetilamino o dietilamino respectivamente eventualmente sustituido con ciano, flúor, cloro, metoxilo, etoxilo, n- o i-propoxilo, o ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclopentilo, ciclopentilo, ciclopentilo, ciclopentilito, ciclopentilito, ciclopentilito, ciclopentilamino, ciclopentilamino, ciclopentilamino o ciclopexilamino respectivamente eventualmente sustituido con ciano, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n- o i-propilo.
- 30 R<sup>25</sup> representa preferentemente hidrógeno, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i- o s-butilo respectivamente eventualmente sustituido con ciano, hidroxilo, flúor, cloro, metoxilo, etoxilo, n- o i-propoxilo, propenilo, butenilo, propinilo o butinilo respectivamente eventualmente sustituido con ciano, flúor, cloro o bromo, o ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo respectivamente eventualmente sustituido con ciano, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n- o i-propilo.
- representa preferentemente hidrógeno, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i- o s-butilo respectivamente eventualmente sustituido con ciano, hidroxilo, flúor, cloro, metoxilo, etoxilo, n- o i-propoxilo, propenilo, butenilo, propinilo o butinilo respectivamente eventualmente sustituido con ciano, flúor, cloro o bromo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo respectivamente eventualmente sustituido con ciano, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n- o i-propilo, o fenilo eventualmente sustituido con nitro, ciano, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, trifluorometilo, metoxilo, etoxilo, n- o i-propoxilo, difluorometoxilo o trifluorometoxilo, o junto con R<sup>25</sup> representa butano-1,4-diílo (trimetileno), pentano-1,5-diílo, 1-oxa-butano-1,4-diílo o 3-oxa-pentano-1,5-diílo respectivamente eventualmente sustituido con metilo o
- representa preferentemente nitro, ciano, carboxilo, carbamoílo, formilo, sulfamoílo, hidroxilo, amino, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, trifluorometilo, metoxilo, etoxilo, n- o i-propoxilo, difuorometoxilo o trifluorometoxilo.
  - X<sup>5</sup> representa preferentemente nitro, ciano, carboxilo, carbamoílo, formilo, sulfamoílo, hidroxilo, amino, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, trifluorometilo, metoxilo, etoxilo, n- o i-propoxilo, difuorometoxilo o trifluorometoxilo.
- 50 En la siguiente tabla 19 se exponen ejemplos de los compuestos muy especialmente preferentes como sustancias protectoras de herbicidas de acuerdo con la invención de fórmula (IIa).

Tabla 19: ejemplos de los compuestos de fórmula (IIa)

(X¹)	4 3 2 A 1 R 14	(IIa)	
N.º de ejemplo	(posiciones) (X1)m	$A^1$	R <sup>14</sup>
lla-1	(2) Cl, (4) Cl	H <sub>3</sub> C OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
IIa-2	(2) CI, (4) CI	H <sub>3</sub> C OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH₃
lla-3	(2) CI, (4) CI	H <sub>3</sub> C OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
IIa-4	(2) CI, (4) CI	H <sub>3</sub> C OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC₂H₅
lla-5	(2) CI	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	OCH₃
IIa-6	(2) CI, (4) CI	N N	OCH₃
IIa-7	(2) F		OCH₃
IIa-8	(2) F	, CI	OCH₃
IIa-9	(2) CI, (4) CI	CI <sub>3</sub> C	OC₂H₅

N.º de ejemplo	(posiciones) (X¹)m	Α¹	R <sup>14</sup>
Ila-10	(2) CI, (4) CF3		OCH₃
lla-11	(2) CI	N N F	OCH <sub>3</sub>
lla-12	-	0	OC₂H₅
IIa-13	(2) CI, (4) CI	H <sub>3</sub> C	OC₂H₅
lla-14	(2) CI, (4) CI	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i	OC₂H₅
lla-15	(2) CI, (4) CI	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -t	OC₂H₅
lla-16	(2) CI, (4) CI	CH <sub>2</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
lla-17	(2) Cl, (4) Cl	√	OC₂H₅
Ila-18	-		OH

En la siguiente tabla 20 se exponen ejemplos de los compuestos muy especialmente preferentes como sustancias protectoras de herbicidas de acuerdo con la invención de fórmula (IIb).

Tabla 20: ejemplos de los compuestos de fórmula (IIb)

N.º de ejemplo	(Posición) X <sup>2</sup>	(Posición) X3	$A^2$	R <sup>15</sup>
IIb-1	(5) CI	-	CH <sub>2</sub>	ОН
IIb-2	(5) CI	-	CH <sub>2</sub>	OCH₃
IIb-3	(5) CI	-	CH <sub>2</sub>	OC₂H₅
IIb-4	(5) CI	-	CH <sub>2</sub>	OC₃H <sub>7</sub> -n
IIb-5	(5) CI	-	CH <sub>2</sub>	OC₃H <sub>7</sub> -i
IIb-6	(5) CI	-	CH <sub>2</sub>	OC₄H <sub>9</sub> -n
IIb-7	(5) CI	-	CH <sub>2</sub>	OCH(CH <sub>3</sub> )C <sub>5</sub> H <sub>11-n</sub>
IIb-8	(5) CI	(2) F	CH <sub>2</sub>	ОН
IIb-9	(5) CI	(2) CI	CH <sub>2</sub>	ОН
IIb-10	(5) CI	-	CH <sub>2</sub>	OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>
IIb-11	(5) CI	-	CH <sub>2</sub>	OC <sub>4</sub> H <sub>9-i</sub>
Ilb-12	(5) CI	-	CH₂	H <sub>2</sub> C O H <sub>2</sub> C O CH <sub>3</sub>
IIb-13	(5) CI	-	H, O CH	OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>
IIb-14	(5) CI	-		OC₂H₅
IIb-15	(5) CI	-	ch,	OCH₃

En la siguiente tabla 21 se exponen ejemplos de los compuestos muy especialmente preferentes como sustancias protectoras de herbicidas de acuerdo con la invención de fórmula (IIc).

Tabla 21: ejemplos de los compuestos de fórmula (IIc)

N.º de ejemplo	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>	NO CH3
IIc-3	CHCl <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>
IIc-4	CHCl <sub>2</sub>	
IIc-5	CHCl <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
IIc-6	CHCl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
IIc-7	CHCl₂	H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>

En la siguiente tabla 22 se exponen ejemplos de los compuestos muy especialmente preferentes como sustancias protectoras de herbicidas según la invención de fórmula (IId).

$$O = \begin{pmatrix} R^{23} & & & \\$$

5

Tabla 22: ejemplos de los compuestos de fórmula (IId)

N.º de ejemplo	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	Н	Н	CH <sub>3</sub>	(2) OCH <sub>3</sub>	-
Ild-2	Н	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(2) OCH <sub>3</sub>	-
IId-3	Н	Н	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	(2) OCH <sub>3</sub>	-
Ild-4	Н	Н	C₃H <sub>7</sub> -i	(2) OCH <sub>3</sub>	-
IId-5	Н	Н	$\perp$	(2) OCH <sub>3</sub>	-
IId-6	Н	Н	CH₃	(2) OCH <sub>3</sub>	-
				(5) CH <sub>3</sub>	
Ild-7	Н	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(2) OCH <sub>3</sub>	-
				(5) CH <sub>3</sub>	
Ild-8	Н	Н	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	(2) OCH <sub>3</sub>	-
				(5) CH₃	
Ild-9	Н	Н	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i	(2) OCH <sub>3</sub>	-
				(5) CH <sub>3</sub>	
Ild-10	Н	Н	1	(2) OCH <sub>3</sub>	-
			$\triangle$	(5) CH₃	
Ild-11	Н	Н	OCH₃	(2) OCH <sub>3</sub>	-
				(5) CH₃	
Ild-12	Н	Н	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(2) OCH <sub>3</sub>	-
				(5) CH₃	
Ild-13	Н	Н	OC₃H <sub>7</sub> -i	(2) OCH <sub>3</sub>	-
				(5) CH <sub>3</sub>	
Ild-14	Н	Н	SCH₃	(2) OCH <sub>3</sub>	-
				(5) CH₃	
Ild-15	Н	Н	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(2) OCH <sub>3</sub>	-
				(5) CH <sub>3</sub>	
Ild-16	Н	Н	SC₃H <sub>7</sub> -i	(2) OCH <sub>3</sub>	-
				(5) CH₃	
Ild-17	Н	Н	NHCH₃	(2) OCH <sub>3</sub>	-
				(5) CH₃	
Ild-18	Н	Н	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(2) OCH <sub>3</sub>	-
				(5) CH₃	
Ild-19	Н	Н	NHC₃H <sub>7</sub> -i	(2) OCH <sub>3</sub>	-
				(5) CH₃	

## (continuación)

N.º de ejemplo	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-20	Н	Н	и́н	(2) OCH <sub>3</sub>	-
			$\triangle$	(5) CH₃	
Ild-21	Н	Н	NHCH₃	(2) OCH <sub>3</sub>	-
Ild-22	Н	Н	NHC₃H <sub>7</sub> -i	(2) OCH <sub>3</sub>	-
Ild-23	Н	Н	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(2) OCH <sub>3</sub>	-
Ild-24	Н	Н	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(3) CH <sub>3</sub>	-
				(4) CH <sub>3</sub>	
Ild-25	Н	Н	CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub>	(2) OCH <sub>3</sub>	-

En la siguiente tabla 23 se exponen ejemplos de los compuestos muy especialmente preferentes como sustancias protectoras de herbicidas de acuerdo con la invención de fórmula (IIe).

$$R^{25}$$
 $R^{26}$ 
 $R^{25}$ 
 $R^{22}$ 
 $R^{22}$ 
 $R^{22}$ 
 $R^{24}$ 
(IIe)

Tabla 23: ejemplos de los compuestos de fórmula (IIe)

N.º de ejemplo	R <sup>22</sup>	R <sup>25</sup>	$R^{26}$	(Posiciones) (X <sup>4</sup> ) <sub>t</sub>	(Posiciones) (X <sup>5</sup> ) <sub>v</sub>
Ile-1	Н	Н	CH₃	(2) OCH <sub>3</sub>	-
Ile-2	Н	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(2) OCH <sub>3</sub>	-
Ile-3	Н	Н	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	(2) OCH <sub>3</sub>	-
Ile-4	Н	Н	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i	(2) OCH <sub>3</sub>	-
lle-5	Н	Н	$\overline{A}$	(2) OCH <sub>3</sub>	-
Ile-6	Н	CH₃	CH₃	(2) OCH <sub>3</sub>	-
Ile-7	Н	Н	CH₃	(2) OCH <sub>3</sub> (5) CH <sub>3</sub>	-
Ile-8	Н	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(2) OCH <sub>3</sub> (5) CH <sub>3</sub>	-
Ile-9	Н	Н	C₃H <sub>7</sub> -n	(2) OCH <sub>3</sub> (5) CH <sub>3</sub>	-
Ile-10	Н	Н	C₃H <sub>7</sub> -i	(2) OCH <sub>3</sub> (5) CH <sub>3</sub>	-
lle-11	Н	Н	$\perp$	(2) OCH <sub>3</sub> (5) CH <sub>3</sub>	-
lle-12	Н	CH₃	CH₃	(2) OCH <sub>3</sub> (5) CH <sub>3</sub>	-

5

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

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

Los compuestos que van a usarse de acuerdo con la invención como sustancias protectoras de fórmula general (IIb) se conocen y/o pueden prepararse según procedimientos en sí conocidos (véanse los documentos EP-A-191736).

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

15

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

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

En la siguiente tabla 24 se exponen ejemplos de las combinaciones herbicidas selectivas de acuerdo con la invención de respectivamente un principio activo de fórmula (I) y respectivamente una de las sustancias protectoras definidas anteriormente.

Tabla 24: ejemplos de las combinaciones de acuerdo con la invención

Principios activos de fórmula (I)	Sustancia protectora
I-1-a	Cloquintocet-mexilo
I-1-a	Fenclorazol-etilo
I-1-a	Isoxadifeno-etilo
I-1-a	Mefenpir-dietilo
I-1-a	Furilazol
I-1-a	Fenclorim
I-1-a	Cumiluron
I-1-a	Daimuron/dimron
I-1-a	Dimepiperato
I-1-a	lle-11
I-1-a	lle-5
I-1-b	Cloquintocet-mexilo
I-1-b	Fenclorazol-etilo
I-1-b	Isoxadifeno-etilo
I-1-b	Mefenpir-dietilo
I-1-b	Furilazol
I-1-b	Fenclorim
I-1-b	Cumiluron
I-1-b	Daimuron/dimron

Principios activos de fórmula (I)	Sustancia protectora
I-1-b	Dimepiperato
I-1-b	lle-11
I-1-b	lle-5
I-1-c	Cloquintocet-mexilo
I-1-c	Fenclorazol-etilo
I-1-c	Isoxadifeno-etilo
I-1-c	Mefenpir-dietilo
I-1-c	Furilazol
I-1-c	Fenclorim
I-1-c	Cumiluron
I-1-c	Daimuron/dimron
I-1-c	Dimepiperato
I-1-c	lle-5
I-1-c	Ile-11
I-1-d	Cloquintocet-mexilo
I-1-d	Fenclorazol-etilo
I-1-d	Isoxadifeno-etilo
I-1-d	Mefenpir-dietilo
I-1-d	Furilazol
I-1-d	Fenclorim
I-1-d	Cumiluron
I-1-d	Daimuron/dimron
I-1-d	Dimepiperato
I-1-d	lle-11
I-1-d	Ile-5
I-1-e	Cloquintocet-mexilo
I-1-e	Fenclorazol-etilo
I-1-e	Isoxadifeno-etilo
I-1-e	Mefenpir-dietilo
I-1-e	Furilazol
I-1-e	Fenclorim
I-1-e	Cumiluron

Principios activos de fórmula (I)	Sustancia protectora
I-1-e	Daimuron/dimron
I-1-e	Dimepiperato
I-1-e	lle-5
I-1-e	lle-11
I-1-f	Cloquintocet-mexilo
I-1-f	Fenclorazol-etilo
I-1-f	Isoxadifeno-etilo
I-1-f	Mefenpir-dietilo
I-1-f	Furilazol
I-1-f	Fenclorim
I-1-f	Cumiluron
I-1-f	Daimuron/dimron
I-1-f	Dimepiperato
I-1-f	Ile-5
I-1-f	lle-11
I-1-g	Cloquintocet-mexilo
I-1-g	Fenclorazol-etilo
I-1-g	Isoxadifeno-etilo
I-1-g	Mefenpir-dietilo
I-1-g	Furilazol
I-1-g	Fenclorim
I-1-g	Cumiluron
I-1-g	Daimuron/dimron
I-1-g	Dimepiperato
I-1-g	Ile-5
I-1-g	lle-11

Tabla 25: ejemplos de las combinaciones de acuerdo con la invención

Principios activos de fórmula (I)	Sustancia protectora
I-2-a	Cloquintocet-mexilo
I-2-a	Fenclorazol-etilo
I-2-a	Isoxadifeno-etilo
I-2-a	Mefenpir-dietilo

Principios activos de fórmula (I)	Sustancia protectora
I-2-a	Furilazol
I-2-a	Fenclorim
I-2-a	Cumiluron
I-2-a	Daimuron/dimron
I-2-a	Dimepiperato
I-2-a	lle-11
I-2-a	Ile-5
I-2-b	Cloquintocet-mexilo
I-2-b	Fenclorazol-etilo
I-2-b	Isoxadifeno-etilo
I-2-b	Mefenpir-dietilo
I-2-b	Furilazol
I-2-b	Fenclorim
I-2-b	Cumiluron
I-2-b	Daimuron/dimron
I-2-b	Dimepiperato
I-2-b	lle-11
I-2-b	Ile-5
I-2-c	Cloquintocet-mexilo
I-2-c	Fenclorazol-etilo
I-2-c	Isoxadifeno-etilo
I-2-c	Mefenpir-dietilo
I-2-c	Furilazol
I-2-c	Fenclorim
I-2-c	Cumiluron
I-2-c	Daimuron/dimron
I-2-c	Dimepiperato
I-2-c	Ile-5
I-2-c	Ile-11
I-2-d	Cloquintocet-mexilo
I-2-d	Fenclorazol-etilo
I-2-d	Isoxadifeno-etilo

Principios activos de fórmula (I)	Sustancia protectora
I-2-d	Mefenpir-dietilo
I-2-d	Furilazol
I-2-d	Fenclorim
I-2-d	Cumiluron
I-2-d	Daimuron/dimron
I-2-d	Dimepiperato
I-2-d	lle-11
I-2-d	lle-5
I-2-e	Cloquintocet-mexilo
I-2-e	Fenclorazol-etilo
I-2-e	Isoxadifeno-etilo
I-2-e	Mefenpir-dietilo
I-2-e	Furilazol
I-2-e	Fenclorim
I-2-e	Cumiluron
I-2-e	Daimuron/dimron
I-2-e	Dimepiperato
I-2-e	lle-5
I-2-e	lle-11
I-2-f	Cloquintocet-mexilo
I-2-f	Fenclorazol-etilo
I-2-f	Isoxadifeno-etilo
I-2-f	Mefenpir-dietilo
I-2-f	Furilazol
I-2-f	Fenclorim
I-2-f	Cumiluron
I-2-f	Daimuron/dimron
I-2-f	Dimepiperato
I-2-f	Ile-5
I-2-f	lle-11
I-2-g	Cloquintocet-mexilo
I-2-g	Fenclorazol-etilo
I-2-g	Isoxadifeno-etilo

#### (continuación)

Principios activos de fórmula (I)	Sustancia protectora
I-2-g	Mefenpir-dietilo
I-2-g	Furilazol
I-2-g	Fenclorim
I-2-g	Cumiluron
I-2-g	Daimuron/dimron
I-2-g	Dimepiperato
I-2-g	lle-5
I-2-g	lle-11

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

5

10

15

20

30

35

40

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

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

En la bibliografía se describió ya que puede aumentarse la acción de distintos principios activos mediante la adición de sales de amonio. A este respecto se trata sin embargo de sales que actúan como detergente (por ejemplo el documento WO 95/017817) o sales con sustituyentes alquilo y/o arilo más largos que actúan de manera permeabilizante o 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 538937, US-A 03/0224939, US-A 05/0009880, US-A 05/0096386). Adicionalmente describe el estado de la técnica la acción únicamente para determinados principios activos y/o determinadas aplicaciones de los correspondientes agentes. En de nuevo otros casos se trata de sales de ácidos sulfónicos, en las que los propios ácidos actúan de manera paralizadora sobre insectos (documento US 2 842476). Un aumento de la acción por ejemplo mediante sulfato de amonio se describe por ejemplo para los herbicidas glifosato y fosfinotricina (documentos US 6 645 914, EP-A<sup>2</sup> 0 036 106). Una acción correspondiente en insecticidas ni se da a conocer ni se sugiere mediante este estado de la técnica.

También el uso de sulfato de amonio como coadyuvante de formulación se describe para determinados principios activos y aplicaciones (documento WO 92/16108), sin embargo sirve allí para la estabilización de la formulación, no para el aumento de la acción.

Se encontró ahora de manera completamente sorprendente que puede aumentarse claramente la acción de insecticidas y/o acaricidas y/o herbicidas de la clase de los ácidos tetrámicos y tetrónicos con sustitución 3'-alcoxiespirociclopentilo mediante la adición de sales de amonio o de fosfonio a la disolución de aplicación o mediante la integración de estas sales en una formulación que contiene ácidos tetrámicos y tetrónicos con sustitución 3'-alcoxiespirociclopentilo. Por tanto es objeto de la presente invención el uso de sales de amonio o fosfonio para el aumento de la acción de agentes fitosanitarios que contienen ácidos tetrámicos y tetrónicos con sustitución 3'-alcoxiespirociclopentilo de acción insecticida y/o acaricida como principio activo. Igualmente son objeto de la invención agentes que contienen ácidos tetrámicos y tetrónicos con sustitución 3'-alcoxiespirociclopentilo de acción insecticida y contienen sales de amonio o de fosfonio que aumentan la acción y concretamente tanto principios activos formulados como agentes listos para su uso (caldos de pulverización). Finalmente es objeto de la invención adicionalmente el uso de estos agentes para combatir insectos dañinos y/o tetraníquidos y/o crecimiento de plantas no deseado. Estas composiciones pueden contener también los compuestos que mejoran la compatibilidad con plantas de cultivo mencionados anteriormente.

Los principios activos pueden usarse en las composiciones de acuerdo con la invención en un amplio intervalo de

concentración. La concentración de los principios activos en la formulación asciende a este respecto habitualmente a del 0,1-50 % en peso.

Las sales de amonio y de fosfonio que aumentan de acuerdo con la invención la acción de agentes fitosanitarios que contienen inhibidores de la biosíntesis de ácidos grasos se definen mediante la fórmula (III')

en la que

5

15

30

35

40

45

D representa nitrógeno o fósforo,

D representa preferentemente nitrógeno,

R<sup>26</sup>, R<sup>27</sup>, R<sup>28</sup> y R<sup>29</sup> independientemente entre sí representan hidrógeno o respectivamente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> eventualmente sustituido o alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> mono o poliinsaturado, eventualmente sustituido, pudiéndose seleccionar los sustituyentes de halógeno, nitro y ciano,

R<sup>26</sup>, R<sup>27</sup>, R<sup>28</sup> y R<sup>29</sup> independientemente entre sí representan preferentemente hidrógeno o respectivamente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente sustituido, pudiéndose seleccionar los sustituyentes de halógeno, nitro y ciano,

R<sup>26</sup>, R<sup>27</sup>, R<sup>28</sup> y R<sup>29</sup> independientemente entre sí representan de manera especialmente preferente hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, s-butilo o t-butilo,

 $\mathsf{R}^{26}$ ,  $\mathsf{R}^{27}$ ,  $\mathsf{R}^{28}$  y  $\mathsf{R}^{29}$  representan de manera muy especialmente preferente hidrógeno,

n representa 1, 2, 3 ó 4,

n representa preferentemente 1 ó 2,

20 R<sup>30</sup> representa un anión inorgánico u orgánico,

R<sup>30</sup> representa preferentemente hidrogenocarbonato, tetraborato, fluoruro, bromuro, yoduro, cloruro, monohidrogenofosfato, dihidrogenofosfato, hidrogenosulfato, tartrato, sulfato, nitrato, tiosulfato, tiocianato, formiato, lactato, acetato, propionato, butirato, pentanoato u

oxalato,

25 R<sup>30</sup> representa de manera especialmente preferente lactato, sulfato, nitrato, tiosulfato,

tiocianato, oxalato o formiato.

R<sup>30</sup> representa de manera muy especialmente preferente sulfato.

Las sales de amonio y de fosfonio de fórmula (III') pueden usarse en un amplio intervalo de concentración para el aumento de la acción de agentes fitosanitarios que contienen cetoenoles. En general se usan las sales de amonio o de fosfonio en el agente fitosanitario listo para su uso en una concentración de 0,5 a 80 mmol/l, preferentemente de 0,75 a 37,5 mmol/l, de manera especialmente preferente de 1,5 a 25 mmol/l. En el caso de un producto formulado se selecciona la concentración de sal de amonio y/o de fosfonio en la formulación de modo que ésta se encuentra tras la dilución de la formulación hasta la concentración de principios activos deseada en estos intervalos indicados generales, preferentes o especialmente preferentes. La concentración de la sal en la formulación asciende a este respecto a habitualmente del 1-50% en peso.

En una forma de realización preferente de la invención se añade a los agentes fitosanitarios para el aumento de la acción no sólo una sal de amonio y/o de fosfonio, sino adicionalmente un agente que favorece la penetración. Puede calificarse como completamente sorprendente que incluso en estos casos puede observarse un aumento de la acción aún ampliamente. Por tanto es objeto de la presente invención igualmente el uso de una combinación de agentes que favorecen la penetración y sales de amonio y/o de fosfonio para el aumento de la acción de agentes fitosanitarios que contienen ácidos tetrámicos y tetrónicos con sustitución 3'-alcoxiespiro-ciclopentilo de acción insecticida como principio activo. Son objeto de la invención igualmente agentes que contienen ácidos tetrámicos y tetrónicos con sustitución 3'-alcoxiespiro-ciclopentilo de acción insecticida, agentes que favorecen la penetración y sales de amonio y/o de fosfonio y concretamente tanto principios activos formulados como agentes listos para su uso (caldos de pulverización). Finalmente es objeto de la invención adicionalmente el uso de estos agentes para combatir insectos dañinos.

Como agentes que favorecen la penetración se tienen en consideración en la presente composición todas aquellas sustancias que se usan habitualmente para mejorar la introducción de principios activos agroquímicos en plantas. Los agentes que favorecen la penetración se definen en este contexto porque se introducen desde el caldo de pulverización acuoso y/o desde el recubrimiento de pulverización en la cutícula de las plantas y debido a ello pueden elevar la movilidad de sustancias (movilidad) de principios activos en la cutícula. El procedimiento descrito en la bibliografía (Baur et al., 1997, Pesticide Science 51, 131-152) puede usarse para determinar esta propiedad.

Como agentes que favorecen la penetración se tienen en consideración por ejemplo alcoxilatos de alcanol. Los agentes que favorecen la penetración de acuerdo con la invención son alcoxilatos de alcanol de fórmula (IV')

$$R-O-(-AO)_v-R'$$
 (IV')

10 en la que

5

- R representa alquilo de cadena lineal o ramificado con 4 a 20 átomos de carbono,
- R' representa hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, t-butilo, n-pentilo o n-hexilo,
- AO representa un resto de óxido de etileno, un resto de óxido de propileno, un resto de óxido de butileno o representa mezclas de restos de óxido de etileno y óxido de propileno o restos de óxido de butileno y
- 15 v representa números de 2 a 30.

Un grupo preferente de agentes que favorecen la penetración son alcoxilatos de alcanol de fórmula

$$R-O-(-EO-)_n-R'$$
 (IV'-a)

en la que

- R tiene el significado indicado anteriormente,
- 20 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.

Otro grupo preferente de agentes que favorecen la penetración son alcoxilatos de alcanol de fórmula

$$R-O-(-EO-)_p-(-PO-)_q-R'$$
 (IV'-b)

- 25 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-,
  - PO representa

30

- p representa números de 1 a 10 y
- q representan números de 1 a 10.

Otro grupo preferente de agentes que favorecen la penetración son alcoxilatos de alcanol de fórmula

$$R-O-(-PO-)_{r}-(EO-)_{s}-R'$$
 (IV'-c)

- 35 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-,

PO representa

r representa números de 1 a 10 y

s representa números de 1 a 10.

5 Otro grupo preferente de agentes que favorecen la penetración son alcoxilatos de alcanol de fórmula

$$R-O-(-EO-)_p-(-BO-)_q-R' \qquad \qquad (IV'-d)$$

en la que

R y R' tienen los significados indicados anteriormente,

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

10 BO representa

p representa números de 1 a 10 y

q representa números de 1 a 10.

Otro grupo preferente de agentes que favorecen la penetración son alcoxilatos de alcanol de fórmula

15 
$$R-O-(-BO-)_r-(-EO-)_s-R'$$
 (IV'-e)

en la que

R y R' tienen los significados indicados anteriormente,

BO representa

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

r representa números de 1 a 10 y

s representa números de 1 a 10.

Otro grupo preferente de agentes que favorecen la penetración son alcoxilatos de alcanol de fórmula

$$CH_{3}-(CH_{2})_{t}-CH_{2}-O-(-CH_{2}-CH_{2}-O-)_{u}-R'$$
 (IV'-f)

25 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 indicadas anteriormente

30 R representa preferentemente butilo, i-butilo, n-pentilo, i-pentilo, neopentilo, n-hexilo, i-hexilo, n-octilo, i-octilo,

2-etil-hexilo, nonilo, i-nonilo, decilo, n-dodecilo, i-dodecilo, laurilo, miristilo, i-tridecilo, trimetil-nonilo, palmitilo, estearilo o eicosilo.

Como ejemplo de un alcoxilato de alcanol de fórmula (IV-c) se menciona alcoxilato de 2-etil-hexilo de fórmula

5 en la que

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

PO representa

У

10 los números 8 y 6 representan valor promedio.

Como ejemplo de un alcoxilato de alcanol de fórmula (IV-d) se menciona la fórmula

$$CH_3-(CH_2)_{10}-O-(-EO-)_6-(-BO-)_2-CH_3$$
 (IV'-d-1)

en la que

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

15 BO representa

У

los números 10, 6 y 2 representan valores promedio.

Son alcoxilatos de alcanol especialmente preferentes de fórmula (IV'-f) compuestos de esta fórmula en los que

20 t representa números de 9 a 12 y

u representa números de 7 a 9.

De manera muy especialmente preferente se menciona alcoxilato de alcanol de fórmula (IV'-f-1)

$$CH_3-(CH_2)_t-CH_2-O-(-CH_2-CH_2-O-)_u-H$$
 (IV'-f-1)

en la que

25 t representa el valor promedio 10,5 y

u representa el valor promedio 8,4.

Los alcoxilatos de alcanol se definen generalmente mediante las fórmulas anteriores. En el caso de estas sustancias se trata de mezclas de sustancias del tipo indicado con distintas longitudes de cadena. Para los índices se calculan por tanto valores promedio que pueden diferir también de números enteros.

30 Los alcoxilatos de alcanol de las fórmulas indicadas se conocen y pueden obtenerse parcialmente de manera comercial o pueden fabricarse según procedimientos conocidos (véanse los documentos WO 98/35 553, WO 00/35

278 y EP-A 0 681 865).

5

15

20

25

30

35

45

Como agentes que favorecen la penetración se tienen en consideración por ejemplo también sustancias que favorecen la disponibilidad de los compuestos de fórmula (I) en el recubrimiento de pulverización. A esto pertenecen por ejemplo aceites minerales o vegetales. Como aceites se tienen en cuenta todos los aceites minerales o vegetales (eventualmente modificados) que pueden usarse habitualmente en agentes agroquímicos. A modo de ejemplo se mencionan aceite de girasol, aceite de colza, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de colza, aceite de germen de maíz, aceite de semilla de algodón y aceite de soja o los ésteres de los aceites mencionados. Se prefieren aceite de colza, aceite de girasol y sus ésteres metílicos o etílicos.

La concentración de agentes que favorecen la penetración puede variarse en los agentes de acuerdo con la invención en un amplio intervalo. En caso de un agente fitosanitario formulado ésta se encuentra en general en del 1% al 95 % en peso, preferentemente en del 1 % al 55 % peso, de manera especialmente preferente en del 15-40 % en peso. En los agentes listos para su uso (caldos de pulverización) se encuentra la concentración en general entre 0,1 y 10 g/l, preferentemente entre 0,5 y 5 g/l.

Los agentes fitosanitarios de acuerdo con la invención pueden contener también otros componentes, por ejemplo tensioactivos o coadyuvantes de dispersión o emulsionantes.

Como tensioactivos no iónicos o coadyuvantes de dispersión se tienen en consideración todas las sustancias que pueden usarse habitualmente en agentes agroquímicos de este tipo. Preferentemente se mencionan copolímeros de bloque de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno), polietilenglicoléter de alcoholes lineales, productos de reacción de ácidos grasos con óxido de etileno y/u óxido de propileno, además poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona, polímeros mixtos de poli(alcohol vinílico) y polivinilpirrolidona así como copolímeros de ácido (met)acrílico y ésteres de ácido (met)acrílico, adicionalmente etoxilatos de alquilo y etoxilatos de alquilarilo, que pueden estar eventualmente fosfatados y eventualmente neutralizados con bases, mencionándose a modo de ejemplo etoxilatos de sorbitol, así como derivados de polioxialquilenamina.

Como tensioactivos aniónicos se tienen en cuenta todas las sustancias de este tipo que pueden usarse habitualmente en agentes agroquímicos. Se prefieren sales de metal alcalino y de metal alcalinotérreo de ácidos alquilsulfónicos o ácidos alquilarilsulfónicos.

Otro grupo preferente de tensioactivos aniónicos o coadyuvantes de dispersión son sales poco solubles en aceite vegetal de ácidos poliestirenosulfónicos, sales de ácidos polivinilsulfónicos, sales de productos de condensación de ácido naftalensulfónico y formaldehído, sales de productos de condensación de ácido naftalensulfónico, ácido fenolsulfónico y formaldehído así como sales de ácido ligninsulfónico.

Como aditivos que pueden estar contenidos en las formulaciones de acuerdo con la invención se tienen en consideración emulsionantes, agentes antiespumantes, conservantes, antioxidantes, colorantes y materiales de carga inertes.

Son emulsionantes preferentes nonilfenoles etoxilados, productos de reacción de alquilfenoles con óxido de etileno y/u óxido de propileno, arilalquilfenoles etoxilados, arilalquilfenoles adicionalmente etoxilados y propoxilados, así como etoxilatos o etoxi-propoxilatos de arilalquilo sulfatados o fosfatados, mencionándose a modo de ejemplo derivados de sorbitán, tales como ésteres de ácido graso de poli(óxido de etileno)-sorbitán y ésteres de ácido graso de sorbitán.

Si se usa por ejemplo de acuerdo con el procedimiento (A) éster etílico del ácido N-[(4-cloro-2, 6-dimetil)-fenilacetil]1-amino-3-metoxi-ciclopentanocarboxílico como sustancia de partida, entonces el transcurso del procedimiento de acuerdo con la invención puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:

Si se usa por ejemplo de acuerdo con el procedimiento (B) éster etílico del ácido O-[(2-cloro-6-metil)-fenilacetil]-1-hidroxi-3-etoxi-ciclopentanocarboxílico, entonces el transcurso del procedimiento de acuerdo con la invención puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:

Si se usa por ejemplo de acuerdo con el procedimiento (Ca) 7-butoxi-3-[(4-cloro-2,6-dimetil)-fenil]-1-azaespiro[4,4]nonano-2,4-diona y cloruro de pivaloílo como sustancias de partida, entonces el transcurso del procedimiento de acuerdo con la invención puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:

Si se usa por ejemplo de acuerdo con el procedimiento (C) (variante  $\beta$ ) 7-etoxi-3-[(2,4-dicloro)-fenil]-1-oxaespiro[4,4]nonano-2, 4-diona y anhídrido acético como compuestos de partida, entonces el transcurso del procedimiento de acuerdo con la invención puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:

5

10 Si se usa por ejemplo de acuerdo con el procedimiento (D) 7-metoxi-3-[(2,4-dicloro-6-metil)-fenil]-1-azaespiro[4,4]nonano-2, 4-diona y éster etílico del ácido clorofórmico como compuestos de partida, entonces el transcurso del procedimiento de acuerdo con la invención puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:

Si se usa por ejemplo de acuerdo con el procedimiento (E) 7-etoxi-3-[(2,4,6-trimetil)-fenil]-1-oxaespiro[4,4]nonano-2,4-diona y éster metílico del ácido cloromonotiofórmico como productos de partida, entonces puede reproducirse el transcurso de la reacción de la siguiente manera:

Si se usa por ejemplo de acuerdo con el procedimiento (F) 7-butoxi-3-[(2,4,6-trimetil)-fenil]-1-azaespiro[4,4]nonano-2,4-diona y cloruro de ácido metansulfónico como productos de partida, entonces puede reproducirse el transcurso de la reacción mediante el siguiente esquema de reacción:

$$OC_4H_9$$
 $OH$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $OC_4H_9$ 
 $OTSO_2CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $OC_4H_9$ 
 $OTSO_2CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $OC_4H_9$ 
 $OTSO_2CH_3$ 
 $OTSO_2CH_3$ 
 $OTSO_2CH_3$ 
 $OTSO_2CH_3$ 
 $OTSO_2CH_3$ 
 $OTSO_2CH_3$ 
 $OTSO_2CH_3$ 

5 Si se usa por ejemplo de acuerdo con el procedimiento (G) 7-metoxi-3-[(2,4-dicloro-6-metil)-fenil]-1-oxaespiro[4,4]nonano-2,4-diona y (éster 2,2,2-trifluoroetílico del) cloruro de ácido metantio-fosfónico como productos de partida, entonces puede reproducirse el transcurso de la reacción mediante el siguiente esquema de reacción:

Si se usa por ejemplo de acuerdo con el procedimiento (H) 7-metoxi-3-[(2,3,4,6-tetrametilfenil]-1-10 azaespiro[4,4]nonano-2,4-diona y NaOH como componentes, entonces el transcurso del procedimiento de acuerdo con la invención puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:

Si se usa por ejemplo de acuerdo con el procedimiento (I) (variante  $\alpha$ ) 7-etoxi-3-[(2,4,5-trimetil)-fenil]-1-oxaespiro[4,4]nonano-2,4-diona y isocianato de etilo como productos de partida, entonces puede reproducirse el transcurso de la reacción mediante el siguiente esquema de reacción:

Si se usa por ejemplo de acuerdo con el procedimiento (I) (variante  $\beta$ ) 7-butoxi-3-[(2, 4, 6-trimetil)-fenil]-1-espiro[4,4]nonano-2,4-diona y cloruro de ácido dimetilcarbámico como productos de partida, entonces puede reproducirse el transcurso de la reacción mediante el siguiente esquema:

15

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

$$\begin{array}{c|c} B - A & O \\ & Q^1 & Q^2 \\ & H & O \\ & W & Z \end{array}$$

$$(II)$$

en la que

5 A, B, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, W, X, Y, Z y R<sup>8</sup> tienen los significados indicados anteriormente,

son nuevos.

Se obtienen los ésteres de acilaminoácido de fórmula (II) por ejemplo cuando se acilan derivados de aminoácido de fórmula (XIV)

$$B-A$$
 $CO_2R^8$ 
 $Q^1$ 
 $Q^2$ 
 $NH_2$ 
 $(XIV)$ 

10 en la que

A, B, Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup> y R<sup>8</sup> tienen el significado indicado anteriormente,

con derivados de ácido fenilacético sustituidos de fórmula (XV)

en la que

15 W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente y

U representa un grupo saliente introducido mediante reactivos de activación de ácido carboxílico tales como carbonildiimidazol, carbonildiimidas (tales como por ejemplo diciclohexilcarbondiimida), reactivos de fosforilación (tales como por ejemplo POCl<sub>3</sub>, BOP-Cl), agentes de halogenación, tales como por ejemplo cloruro de tionilo, cloruro de oxalilo, fosgeno o ésteres de ácido clorofórmico,

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

o cuando se esterifican acilaminoácidos de fórmula (XVI)

$$Q^{1} \xrightarrow{Q^{2}} H \xrightarrow{X} Y \qquad (XVI)$$

en la que

A, B,  $Q^1$ ,  $Q^2$ , W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente,

(Chem. Ind. (London) 1568 (1968)).

5 Los compuestos de fórmula (XVI)

$$Q^{1} \xrightarrow{Q^{2}} H \xrightarrow{X} Y \qquad (XVI)$$

en la que

A, B, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente,

son nuevos.

10 Se obtienen los compuestos de fórmula (XVI) por ejemplo cuando se acilan ácidos 1-amino-ciclohexanocarboxílicos de fórmula (XVII)

$$CO_2H$$
 $O^2$ 
 $O^2$ 

en la que

A, B, Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup> tienen los significados indicados anteriormente

15 con derivados de ácido fenilacético sustituidos de fórmula (XV)

en la que

U, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente

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

Los compuestos de fórmula (XV) se conocen parcialmente y/o pueden prepararse según los procedimientos conocidos en las solicitudes de patente citadas anteriormente.

Los compuestos de fórmula (XIV) y (XVII) son parcialmente nuevos y pueden prepararse según procedimientos conocidos (Tetrahedron Assymetry, 8, 825 y siguientes (1997) y documento WO 02/46128).

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

en la que

A, B, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, W, X, Y, Z y R<sup>8</sup> tienen los significados indicados anteriormente,

son nuevos.

Éstos pueden prepararse según procedimientos en principio conocidos de manera sencilla.

Se obtienen los compuestos de fórmula (III) por ejemplo cuando se acilan ésteres de ácido 1-hidroxi-ciclohexano-carboxílico de fórmula (XVIII)

$$CO_2R^8$$
 (XVIII)

15

10

5

en la que

A, B, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup> y R<sup>8</sup> tienen los significados indicados anteriormente, con derivados de ácido fenilacético sustituidos de fórmula (XV)

20 en la que

25

U, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, (Chem. Reviews 52, 237-416 (1953)).

Los ésteres de ácido 1-hidroxi-3-alcoxi-ciclopentil-carboxílico de fórmula (XVIII) son nuevos. Se obtienen por ejemplo haciendo reaccionar nitrilos de ácido 1-hidroxi-3-alcoxi-ciclopentano-carboxílico sustituidos en presencia de ácidos, por ejemplo según Pinner con alcoholes. La cianhidrina se obtiene por ejemplo mediante reacción de 3-alcoxi-ciclopentan-1-onas sustituidas con ácido cianhídrico.

Los haluros de ácido de fórmula (IV), anhídridos de ácidos carboxílicos de fórmula (V), ésteres de ácido clorofórmico o tioésteres de ácido clorofórmico de fórmula (VI), ésteres de ácido cloromonotiofórmico o ésteres de ácido cloroditiofórmico de fórmula (VII), cloruros de ácido sulfónico de fórmula (VIII), compuestos de fósforo de fórmula (IX)

e hidróxidos metálicos, alcóxidos metálicos o aminas de fórmula (X) y (XI) e isocianatos de fórmula (XII) y cloruros del ácido carbámico de fórmula (XIII) necesarios para la realización de los procedimientos (C), (D), (E), (F), (G), (H) y (I) de acuerdo con la invención además como sustancias de partida son compuestos conocidos en general de la química orgánica o inorgánica.

5 Los compuestos de fórmula (XV) se conocen además por las solicitudes de patentes citadas anteriormente y/o pueden prepararse según los procedimientos indicados en las mismas.

El procedimiento (A) está caracterizado porque se someten a una condensación intramolecular compuestos de fórmula (II), en la que A, B, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, W, X, Y, Z y R<sup>8</sup> tienen los significados indicados anteriormente, en presencia de un diluyente y en presencia de una base.

Como diluyente pueden usarse en caso del procedimiento (A) de acuerdo con la invención todos los disolventes orgánicos inertes frente a los componentes de reacción. Pueden usarse preferentemente hidrocarburos, tales como tolueno y xileno, además éteres, tales como dibutiléter, tetrahidrofurano, dioxano, glicoldimetiléter y diglicoldimetiléter, además disolventes polares, tales como dimetilsulfóxido, sulfolano, dimetilformamida y N-metil-pirrolidona, así como alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, iso-propanol, butanol, iso-butanol y terc-butanol.

Como bases (agentes de desprotonación) pueden usarse en caso de la realización del procedimiento (A) de acuerdo con la invención todos los aceptores de protones habituales. Pueden usarse preferentemente óxidos, hidróxidos y carbonatos de metal alcalino y metal alcalinotérreo, tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, óxido de magnesio, óxido de calcio, carbonato de sodio, carbonato de potasio y carbonato de calcio, que pueden usarse también en presencia de catalizadores de transferencia de fase tales como por ejemplo cloruro de trietilbencilamonio, bromuro de tetrabutilamonio, Adogen 464 (=cloruro de metiltrialquil(C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>)amonio) o TDA 1 (=tris-(metoxietoxietil)-amina). Adicionalmente pueden usarse metales alcalinos tales como sodio o potasio. Además pueden usarse amidas e hidruros de metal alcalino y metal alcalinotérreo, tales como amida de sodio, hidruro de sodio e hidruro de calcio y además también alcoholatos de metal alcalino, tales como metilato de sodio, etilato de sodio y terc-butilato de potasio.

La temperatura de reacción puede variarse en caso de la realización del procedimiento de acuerdo con la invención (A) dentro de un intervalo más grande. En general se trabaja a temperaturas entre -75  $^{\circ}$ C y 200  $^{\circ}$ C, preferentemente entre -50  $^{\circ}$ C y 150  $^{\circ}$ C.

El procedimiento (A) de acuerdo con la invención se realiza en general a presión normal.

20

25

35

40

45

50

30 En la realización del procedimiento (A) de acuerdo con la invención se usan los componentes de reacción de fórmula (II) y las bases de desprotonación en general en cantidades de equimolares a aproximadamente doblemente equimolares. Sin embargo también es posible usar uno u otro componente en un exceso mayor (hasta 3 mol).

El procedimiento (B) está caracterizado porque se condensan intramolecularmente compuestos de fórmula (III), en la que A, B, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, W, X, Y, Z y R<sup>8</sup> tienen los significados indicados anteriormente, en presencia de un diluyente y en presencia de una base.

Como diluyente pueden usarse en caso del procedimiento (B) de acuerdo con la invención todos los disolventes orgánicos inertes frente a los componentes de reacción. Pueden usarse preferentemente hidrocarburos, tales como tolueno y xileno, además éteres, tales como dibutiléter, tetrahidrofurano, dioxano, glicoldimetiléter y diglicoldimetiléter, además disolventes polares, tales como dimetilsulfóxido, sulfolano, dimetilformamida y N-metil-pirrolidona. Adicionalmente pueden usarse alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, iso-propanol, butanol, iso-butanol y terc-butanol.

Como bases (agentes de desprotonación) pueden usarse en caso de la realización del procedimiento (B) de acuerdo con la invención todos los aceptores de protones habituales. Pueden usarse preferentemente óxidos, hidróxidos y carbonatos de metal alcalino y metal alcalinotérreo, tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, óxido de magnesio, óxido de calcio, carbonato de sodio, carbonato de potasio y carbonato de calcio, que pueden usarse también en presencia de catalizadores de transferencia de fase tales como por ejemplo cloruro de trietilbencilamonio, bromuro de tetrabutilamonio, Adogen 464 (=cloruro de metiltrialquil(C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>)amonio) o TDA 1 (=tris-(metoxietoxietil)-amina). Adicionalmente pueden usarse metales alcalinos tales como sodio o potasio. Además pueden usarse amidas e hidruros de metal alcalino y metal alcalinotérreo, tales como amida de sodio, hidruro de sodio e hidruro de calcio y además también alcoholatos de metal alcalino, tales como metilato de sodio, etilato de sodio y terc-butilato de potasio.

La temperatura de reacción puede variarse en caso de la realización del procedimiento (B) de acuerdo con la invención dentro de un intervalo más grande. En general se trabaja a temperaturas entre -75  $^{\circ}$ C y 200  $^{\circ}$ C, preferentemente entre -50  $^{\circ}$ C y 150  $^{\circ}$ C.

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

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

El procedimiento  $(C_{\alpha})$  está caracterizado porque se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) respectivamente haluros de ácidos carboxílicos de fórmula (IV) eventualmente en presencia de un diluyente y eventualmente en presencia de un aceptor de ácidos.

Como diluyente pueden usarse en el procedimiento ( $C_{\alpha}$ ) de acuerdo con la invención todos los disolventes inertes frente a los haluros de ácido. Pueden usarse preferentemente hidrocarburos, tales como bencina, benceno, tolueno, xileno y tetralina, además hidrocarburos halogenados, tales como cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno y o-diclorobenceno, además cetonas, tales como acetona y metilisopropilcetona, adicionalmente éteres, tales como dietiléter, tetrahidrofurano y dioxano, además ésteres de ácidos carboxílicos, tales como acetato de etilo, y también disolventes polares fuertes, tales como dimetilformamida, dimetilsulfóxido y sulfolano. Cuando se admite la estabilidad de hidrólisis del haluro de ácido, puede realizarse la reacción también en presencia de aqua.

10

25

35

40

50

Como aceptor de ácidos se tienen en consideración en la reacción según el procedimiento (C<sub>a</sub>) de acuerdo con la invención todos los aceptores de ácidos habituales. Pueden usarse preferentemente aminas terciarias, tales como trietilamina, piridina, diazabiciclooctano (DABCO), diazabicicloundeceno (DBU), diazabiciclononeno (DBN), base de Hünig y N,N-dimetil-anilina, además óxidos de metal alcalinotérreo, tales como óxido de magnesio y calcio, además carbonatos de metal alcalino y alcalinotérreo, tales como carbonato de sodio, carbonato de potasio y carbonato de calcio así como hidróxidos alcalinos tales como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

La temperatura de reacción puede variarse en caso del procedimiento (C<sub>α</sub>) de acuerdo con la invención dentro de un amplio intervalo. En general se trabaja a temperaturas entre -20 °C y +150 °C, preferentemente entre 0 °C y 100 °C.

En la realización del procedimiento  $(C_{\alpha})$  de acuerdo con la invención se usan las sustancias de partida de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) y el haluro del ácido carboxílico de fórmula (IV) en general respectivamente en cantidades aproximadamente equivalentes. Sin embargo es posible también usar el haluro del ácido carboxílico en un exceso mayor (hasta 5 mol). El procesamiento se realiza según procedimientos habituales.

El procedimiento  $(C_{\beta})$  está caracterizado porque se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) respectivamente con anhídridos de ácido carboxílico de fórmula (V) eventualmente en presencia de un diluyente y eventualmente en presencia de un aceptor de ácidos.

30 Como diluyente pueden usarse en el procedimiento (C<sub>β</sub>) de acuerdo con la invención preferentemente aquellos diluyentes que se tienen en consideración también en caso del uso de haluros de ácido. Por lo demás puede actuar simultáneamente como diluyente también un anhídrido de ácido carboxílico usado en exceso.

Como aceptores de ácidos añadidos eventualmente se tienen en cuenta en caso del procedimiento  $(C_{\beta})$  preferentemente aquellos aceptores de ácidos que se tienen en consideración preferentemente también en caso del uso de haluros de ácido.

La temperatura de reacción puede variarse en caso del procedimiento  $(C_{\beta})$  de acuerdo con la invención dentro de un amplio intervalo. En general se trabaja a temperaturas entre -20  $^{\circ}$ C y +150  $^{\circ}$ C, preferentemente entre 0  $^{\circ}$ C y 100  $^{\circ}$ C.

En la la realización del procedimiento  $(C_\beta)$  de acuerdo con la invención se usan las sustancias de partida de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) y el anhídrido del ácido carboxílico de fórmula (V) en general en respectivamente cantidades aproximadamente equivalentes. Sin embargo es posible también usar el anhídrido del ácido carboxílico en un exceso mayor (hasta 5 mol). El procesamiento se realiza según procedimientos habituales.

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

45 El procedimiento (D) está caracterizado porque se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) respectivamente con ésteres de ácido clorofórmico o tioésteres del ácido clorofórmico de fórmula (VI) eventualmente en presencia de un diluyente y eventualmente en presencia de un aceptor de ácidos.

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

Como diluyente pueden usarse en el procedimiento (D) de acuerdo con la invención todos los disolventes inertes

frente a los ésteres de ácido clorofórmico o tioésteres de ácido clorofórmico. Pueden usarse preferentemente hidrocarburos, tales como bencina, benceno, tolueno, xileno y tetralina, además hidrocarburos halogenados, tales como cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno y o-diclorobenceno, además cetonas, tales como acetona y metilisopropilcetona, adicionalmente éteres, tales como dietiléter, tetrahidrofurano y dioxano, además ésteres de ácidos carboxílicos, tales como acetato de etilo, además nitrilos tales como acetonitrilo y también disolventes polares fuertes, tales como dimetilformamida, dimetilsulfóxido y sulfolano.

La temperatura de reacción puede variarse en la realización del procedimiento (D) de acuerdo con la invención dentro de un intervalo más grande. La temperatura de reacción se encuentra en general entre -20  $^{\circ}$ C y +100  $^{\circ}$ C, preferentemente entre 0  $^{\circ}$ C y 50  $^{\circ}$ C.

10 El procedimiento (D) de acuerdo con la invención se realiza en general a presión normal.

5

15

50

En la realización del procedimiento (D) de acuerdo con la invención se usan las sustancias de partida de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) y el correspondiente éster de ácido clorofórmico o tioéster de ácido clorofórmico de fórmula (VI) en general respectivamente en cantidades aproximadamente equivalentes. Sin embargo es posible también usar uno u otro componente en un exceso mayor (hasta 2 mol). El procesamiento se realiza según procedimientos habituales. En general se procede de modo que se eliminan sales precipitadas y la mezcla de reacción que queda se concentra retirando el diluyente.

El procedimiento (E) de acuerdo con la invención está caracterizado porque se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) respectivamente con compuestos de fórmula (VII) en presencia de un diluyente y eventualmente en presencia de un aceptor de ácidos.

20 En el procedimiento de preparación (E) se hace reaccionar por mol de compuesto de partida de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) aproximadamente 1 mol del éster del ácido cloromonotiofórmico o éster del ácido cloroditiofórmico de fórmula (VII) a 0 °C a 120 °C, preferentemente a 20 °C a 60 °C.

Como diluyentes usados eventualmente se tienen en cuenta todos los disolventes orgánicos polares inertes, tales como éteres, amidas, sulfonas, sulfóxidos, pero también haloalcanos.

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

Si se prepara en una forma de realización preferente la sal de enolato de los compuestos (l-1-a) a (l-2-a) mediante la adición de agentes de desprotonación fuertes tales como por ejemplo hidruro de sodio o butilato terciario de potasio, puede prescindirse de la adición adicional de aceptores de ácidos.

- Como bases pueden usarse en el procedimiento (E) todos los aceptores de protones habituales. Preferentemente pueden usarse hidruros de metal alcalino, alcoholatos de metal alcalino, carbonatos o hidrogenocarbonatos de metal alcalino o alcalinotérreo o bases de nitrogenadas. Se mencionan por ejemplo hidruro de sodio, metanolato de sodio, hidróxido de sodio, hidróxido de calcio, carbonato de potasio, hidrogenocarbonato de sodio, trietilamina, dibencilamina, diisopropilamina, piridina, quinolina, diazabiciclooctano (DABCO), diazabiciclononeno (DBN) y diazabicicloundeceno (DBU).
- La reacción puede realizarse a presión normal o a presión elevada, preferentemente se trabaja a presión normal. El procesamiento se realiza según procedimientos habituales.
  - El procedimiento (F) de acuerdo con la invención está caracterizado porque se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) respectivamente con cloruros de ácido sulfónico de fórmula (VIII) eventualmente en presencia de un diluyente y eventualmente en presencia de un aceptor de ácidos.
- 40 En el procedimiento de preparación (F) se hace reaccionar por mol de compuesto de partida de fórmula (I-1-a) a (I-2-a) aproximadamente 1 mol de cloruro de ácido sulfónico de fórmula (VIII) a -20 °C a 150 °C, preferentemente a 0 °C a 70 °C.

El procedimiento (F) se realiza preferentemente en presencia de un diluyente.

Como diluyente se tienen en cuenta todos los disolventes orgánicos polares inertes tales como éteres, amidas, cetonas, ésteres de ácidos carboxílicos, nitrilos, sulfonas, sulfóxidos o hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno.

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

Si se prepara en una forma de realización preferente la sal de enolato de los compuestos (I-1-a) a (I-2-a) mediante la adición de agentes de desprotonación fuertes (tales como por ejemplo hidruro de sodio o butilato terciario de potasio), puede prescindirse de la adición adicional de aglutinantes ácidos.

Si se usan aceptores de ácidos, entonces se tienen en cuenta bases inorgánicas u orgánicas habituales, a modo de ejemplo se mencionan hidróxido de sodio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, piridina y trietilamina.

La reacción puede realizarse a presión normal o a presión elevada, preferentemente se trabaja a presión normal. El procesamiento se realiza según procedimientos habituales.

El procedimiento (G) de acuerdo con la invención está caracterizado porque se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) respectivamente con compuestos de fósforo de fórmula (IX) eventualmente en presencia de un diluyente y eventualmente en presencia de un aceptor de ácidos.

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

El procedimiento (G) se realiza preferentemente en presencia de un diluyente.

5

15

25

30

35

10 Como diluyente se tienen en cuenta todos los disolventes orgánicos, polares, inertes tales como éteres, ésteres de ácidos carboxílicos, hidrocarburos halogenados, cetonas, amidas, nitrilos, sulfonas, sulfóxidos, etc.

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

Como aceptores de ácidos añadidos eventualmente se tienen en cuenta bases inorgánicas u orgánicas habituales tales como hidróxidos, carbonatos o aminas. A modo de ejemplo se mencionan hidróxido de sodio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, piridina y trietilamina.

La reacción puede realizarse a presión normal o a presión elevada, preferentemente se trabaja a presión normal. El procesamiento se realiza según procedimientos habituales de química orgánica. Los productos finales se purifican preferentemente mediante cristalización, purificación cromatográfica o mediante la denominada "destilación parcial", es decir la eliminación de los componentes volátiles a vacío.

20 El procedimiento (H) está caracterizado porque se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) respectivamente con hidróxidos metálicos o alcóxidos metálicos de fórmula (X) o aminas de fórmula (XI), eventualmente en presencia de un diluyente.

Como diluyente pueden usarse enel procedimiento (H) de acuerdo con la invención preferentemente éteres tales como tetrahidrofurano, dioxano, dietiléter o sin embargo alcoholes tales como metanol, etanol, iso-propanol, sin embargo también agua. El procedimiento (H) de acuerdo con la invención se realiza en general a presión normal. La temperatura de reacción se encuentra en general entre -20 °C y 100 °C, preferentemente entre 0 °C y 50 °C.

El procedimiento (I) de acuerdo con la invención está caracterizado porque se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) respectivamente con ( $I_{\alpha}$ ) compuestos de fórmula (XII) eventualmente en presencia de un diluyente y eventualmente en presencia de un catalizador o ( $I_{\alpha}$ ) con compuestos de fórmula (XIII) eventualmente en presencia de un diluyente y eventualmente en presencia de un aceptor de ácidos.

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

El procedimiento (Ia) se realiza preferentemente en presencia de un diluyente.

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

Eventualmente pueden añadirse catalizadores para acelerar la reacción. Como catalizadores pueden usarse de manera muy ventajosa compuestos de organoestaño, tales como por ejemplo dilaurato de dibutilestaño.

Se trabaja preferentemente a presión normal.

En el procedimiento de preparación (Iβ) se hace reaccionar por mol de compuesto de partida de fórmulas (I-1-a) a (I-40 2-a) aproximadamente 1 mol de cloruro de ácido carbámico de fórmula (XIII) a 0 °C a 150 °C, preferentemente a 20 °C a 70 °C.

Como diluyentes añadidos eventualmente se tienen en cuenta todos los disolventes orgánicos, polares, inertes tales como éteres, ésteres de ácidos carboxílicos, nitrilos, cetonas, amidas, sulfonas, sulfóxidos o hidrocarburos halogenados.

45 Preferentemente se usan dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano, dimetilformamida o cloruro de metileno.

Si se prepara en una forma de realización preferente la sal de enolato de los compuestos (I-1-a) a (I-2-a) mediante la adición de agentes de desprotonación fuertes (tales como por ejemplo hidruro de sodio o butilato terciario de potasio), puede prescindirse de la adición adicional de aceptores de ácidos.

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

La reacción puede realizarse a presión normal o a presión elevada, preferentemente se trabaja a presión normal. El procesamiento se realiza según procedimientos habituales

Los principios activos de acuerdo con la invención son adecuados con buena compatibilidad con plantas, favorable toxicidad en animales de sangre caliente y buena compatibilidad con el medio ambiente para proteger las plantas y órganos de las plantas, para el aumento del rendimiento de la cosecha, mejora de la calidad del material de la cosecha y para combatir plagas animales, especialmente insectos, arácnidos, helmintos, nematodos y moluscos que están presentes en la agricultura, en horticultura, en la cría de animales, en bosques, en jardines e instalaciones al aire libre, en la protección de materiales y provisiones así como en el sector higiénico. Preferentemente pueden usarse como productos fitosanitarios. Son eficaces frente a las clases de sensibilidad normal y resistentes así como frente a todas o algunas fases de desarrollo. A las plagas mencionadas anteriormente pertenecen:

Del orden Anoplura (*Phthiraptera*) por ejemplo *Damalinia spp.*, *Haematopinus spp.*, *Linognathus spp.*, *Pediculus spp.*, *Trichodectes spp.* 

De la clase de 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., Phyllocoptruta 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 Bivalva por ejemplo Dreissena spp.

5

10

15

25

30

40

20 Del orden Chilopoda por ejemplo *Geophilus spp.*, *Scutigera spp.* 

Del orden 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., Ceuthorhynchus 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, Hylamorpha 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, Premnotrypes 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 Collembola por ejemplo Onychiurus armatus.

Del orden Dermaptera por ejemplo Forficula auricularia.

35 Del orden Diplopoda por ejemplo *Blaniulus guttulatus*.

Del orden 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.

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

De la clase de 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, Hyostrongulus spp., Loa Loa, Nematodirus spp., Oesophagostomum spp., Opisthorchis spp., Onchocerca volvulus, Ostertagia spp., Paragonimus spp., Schistosomen spp, Strongyloides fuelleborni, Strongyloides stercoralis, Stronyloides spp., Taenia saginata, Taenia solium, Trichinella spiralis, Trichinella nativa, Trichinella britovi, Trichinella nelsoni, Trichinella pseudopsiralis, Trichostrongulus spp., Trichuris trichuria, Wuchereria bancrofti.

Adicionalmente pueden combatirse protozoos, tales como Eimeria.

Del orden 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 nobilellus, Leptocorisa 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 Homoptera por ejemplo Acyrthosipon spp., Aeneolamia spp., Agonoscena 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 helichrysii, Brachycolus spp., Brevicoryne brassicae, Calligypona marginata, Carneocephala fulgida, Ceratovacuna lanigera, Cercopidae, Cercopiastes spp., Chaetosiphon fragaefolii, Chionaspis tegalensis, Chlorita
- onukii, Chromaphis juglandicola, Chrysomphalus ficus, Cicadulina mbila, Coccomytilus halli, Coccus spp., Cryptomyzus ribis, Dalbulus spp., Dialeurodes spp., Diaphorina spp., Diaspis spp., Doralis spp., Drosicha spp., 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, Nephotettix 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.,
- Quesada gigas, Rastrococcus spp., Rhopalosiphum spp., Saissetia spp., Scaphoides titanus, Schizaphis graminum, Selenaspidus articulatus, Sogata spp., Sogatella furcifera, Sogatodes spp., Stictocephala festina, Tenalaphara malayensis, Tinocallis caryaefoliae, Tomaspis spp., Toxoptera spp., Trialeurodes vaporariorum, Trioza spp., Typhlocyba spp., Unaspis spp., Viteus vitifolii.

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

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

Del orden Isoptera por ejemplo Reticulitermes spp., Odontotermes spp.

25

Del orden 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, Cheimatobia brumata, Chilo spp., Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Cnaphalocerus spp., Earias insulana, Ephestia kuehniella, Euproctis chrysorrhoea, 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 gemmatalis, Tinea pellionella, Tineola bisselliella, Tortrix viridana, Trichoplusia spp.

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

40 Del orden Siphonaptera por ejemplo Ceratophyllus spp., Xenopsylla cheopis.

Del orden Symphyla por ejemplo Scutigerella immaculata.

Del orden Thysanoptera por ejemplo *Baliothrips biformis*, *Enneothrips flavens*, *Frankliniella spp.*, *Heliothrips spp.*, *Hercinothrips femoralis*, *Kakothrips spp.*, *Rhipiphorothrips cruentatus*, *Scirtothrips spp.*, *Taeniothrips cardamoni*, *Thrips spp.* 

45 Del orden Thysanura por ejemplo *Lepisma saccharina*.

A los nematodos parásitos de plantas pertenecen por ejemplo Anguina spp., Aphelenchoides spp., Belonoaimus spp., Bursaphelenchus spp., Ditylenchus dipsaci, Globodera spp., Heliocotylenchus spp., Heterodera spp., Longidorus spp., Meloidogyne spp., Pratylenchus spp., Radopholus similis, Rotylenchus spp., Trichodorus spp., Tylenchulus spp., Tylenchulus semipenetrans, Xiphinema spp.

Los compuestos de acuerdo con la invención pueden usarse eventualmente en concentraciones y cantidades de aplicación determinadas también como herbicidas, sustancias protectoras, reguladores del crecimiento o agentes para la mejora de las propiedades de las plantas, o como microbicidas, por ejemplo fungicidas, antimicóticos, bactericidas, viricidas (incluidos los agentes contra viroides) o como agentes contra MLO (*Micoplasma-like-organism*, microorganismos de tipo micoplasma) y RLO (*Rickettsia-like-organism*, microorganismos de tipo Rickettsia). Pueden usarse eventualmente también como productos intermedios o precursores para la síntesis de otros principios activos.

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

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

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

Estas formulaciones se preparan de manera conocida, por ejemplo mediante mezclado de los principios activos con diluyentes, o sea disolventes líquidos y/o vehículos sólidos, eventualmente con el uso de agentes tensioactivos, o sea emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes que producen espuma. La preparación de las formulaciones se realiza o bien en instalaciones adecuadas o también antes o durante la aplicación.

Como coadyuvantes pueden usarse aquellas sustancias que son adecuadas para dotar al propio producto o y/o a las preparaciones derivadas del mismo (por ejemplo, caldos de pulverización, desinfectantes de semillas) de propiedades especiales, tales como propiedades técnicas determinadas y/o también propiedades biológicas especiales. Como coadyuvantes habituales se tienen en cuenta: diluyentes, disolventes y vehículos.

Como diluyentes son adecuados por ejemplo agua, líquidos químicos orgánicos polares y apolares por ejemplo de las clases de los hidrocarburos aromáticos y no aromáticos (tales como parafina, alquilbencenos, alquilnaftalenos, clorobencenos), de los alcoholes y polioles (que eventualmente también pueden estar sustituidos esterificados y/o eterificados), de las cetonas (tales como acetona, ciclohexanona), ésteres (también grasas y aceites) y (poli)éteres, de las aminas, amidas y lactamas simples y sustituidas (tales como N-alquilpirrolidonas) y lactonas, de las sulfonas y sulfóxidos (tales como dimetilsulfóxido).

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

Como vehículos sólidos se tienen en cuenta:

10

15

20

25

40

45

50

55

por ejemplo sales de amonio y polvos minerales naturales, tales como caolín, arcillas, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas y polvos nminerales sintéticos, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos, como vehículos sólidos para productos granulados se tienen en cuenta: por ejemplo rocas naturales fraccionadas y rotas tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita así como productos granulados sintéticos a partir de harinas inorgánicas y orgánicas así como productos granulados a partir de material orgánico tal como papel, serrín, cáscara de coco, mazorcas de maíz y tallos de tabaco; como agentes emulsionantes y/o espumantes se tienen en cuenta: por ejemplo emulsionantes aniónicos y no ionógenos, tales como ésteres de ácidos grasos de polioxietileno, éteres de alcoholes grasos de polioxietileno, por ejemplo alquilarilpoliglicoléter, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de arilo así como hidrolizados de proteínas; como dispersantes se tienen en cuenta sustancias iónicas y/o no iónicas, por ejemplo de las clases de los alcohol-POE y/o POP éteres, ésteres de ácido y/o de POP-POE, alquilaril y/o POP-POE éteres, aductos de grasas y/o POP-POE, derivados de POE y/o POP-poliol, aductos de POE y/o de POPsorbitano o de azúcares, sulfatos, sulfonatos y fosfatos de alguilo o arilo o los correspondientes aductos de POéteres. Además, oligómeros o polímeros adecuados, por ejemplo a partir de monómeros vinílicos, de ácido acrílico, de OE y/o OP solos o en combinación con por ejemplo (poli)alcoholes o (poli)aminas. Además pueden usarse lignina y sus derivados de ácido sulfónico, celulosas simples y modificadas, ácidos sulfónicos aromáticos

y/o alifáticos así como sus aductos con formaldehído.

Pueden usarse en las formulaciones adhesivos tales como carboximetilcelulosa, polímeros en polvo, granos o en forma de látex naturales y sintéticos, tales como goma arábiga, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), así como fosfolípidos naturales, tales como cefalinas y lecitinas y fosfolípidos sintéticos.

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

Otros aditivos pueden ser aromas, aceites minerales o vegetales eventualmente modificados, ceras y nutrientes (también oligonutrientes), tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.

Además pueden estar contenidos estabilizadores tales como crioestabilizadores, conservantes, agentes protectores frente a la oxidación, agentes protectores frente a la luz u otros agentes que mejoran la estabilidad física y/o química.

Las formulaciones contienen en general entre el 0.01~% y el 98~% en peso e principio activo, preferentemente entre el 0.5~% y el 90~%.

El principio activo de acuerdo con la invención puede encontrarse en sus formulaciones habituales en el comercio así como en las formas de aplicación preparadas a partir de estas formulaciones en mezcla con otros principios activos tales como insecticidas, sustancias atrayentes, agentes esterilizantes, bactericidas, acaricidas, nematicidas, fungicidas, reguladores del crecimiento, herbicidas, sustancias protectoras, abonos o productos semioquímicos.

Ciertos componentes de mezcla especialmente favorables son por ejemplo los siguientes:

#### 20 Fungicidas:

25

30

50

Inhibidores de la síntesis de ácidos nucleicos benalaxilo, benalaxilo-M, bupirimat, quiralaxilo, clozilacona, dimetirimol, etirimol, furalaxilo, himexazol, metalaxilo, metalaxilo-M, ofurace, oxadixilo, ácido oxolínico

Inhibidores de la mitosis y la división celular

benomilo, carbendazima, dietofencarb, fuberidazol, pencicuron, tiabendazol, tiofanato metilo, zoxamida

Inhibidores del complejo I de la cadena respiratoria diflumetorim

Inhibidores del complejo II de la cadena respiratoria

boscalid, carboxina, fenfuram, flutolanilo, furametpir, mepronilo, oxicarboxina, pentiopyrad, tifluzamida

Inhibidores del complejo III de la cadena respiratoria

azoxistrobina, ciazofamida, dimoxistrobina, enestrobina, famoxadona, fenamidona, fluoxastrobina, kresoxim-metilo, metominostrobina, orisastrobina, piraclostrobina, picoxistrobina, trifloxistrobina

Desacopladores dinocap, fluazinam

35 Inhibidores de la producción de ATP

acetato de fentina, cloruro de fentina, hidróxido de fentina, siltiofam

Inhibidores de la biosíntesis de aminoácidos y proteínas

andoprim, blasticidina-S, ciprodinilo, kasugamicina, clorhidrato de kasugamicina hidratado, mepanipirim, pirimetanilo

40 Inhibidores de la transducción de señales

fenpicionilo, fludioxonilo, quinoxifeno

Inhibidores de la síntesis de grasas y membranas clozolinato, iprodiona, procimidona, vinclozolina

ampropilfos, ampropilfos-potasio, edifenfos, iprobenfos (IBP), isoprotiolano, pirazofos

45 tolclofos-metilo, bifenilo

vodocarb, propamocarb, propamocarb-clorhidrato

Inhibidores de la biosíntesis de ergosterol

fenhexamida,

azaconazol, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, diclobutrazol, difenoconazol, diniconazol, diniconazol, M, epoxiconazol, etaconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, furconazol, cis-furconazol,

hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanilo, paclobutrazol, penconazol, propiconazol, protioconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefona, triadimenol, triticonazol, uniconazol, voriconazol, imazalilo, imazalilo, sulfato, oxpoconazol, fenarimol, flurprimidol, nuarimol, pirifenox, triforina, pefurazoato, procloraz, triflumizol, viniconazol,

aldimorf, dodemorf, acetato de dodemorf, fenpropimorf, tridemorf, fenpropidina, 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 la melanina capropamid, diclocymet, fenoxanilo, ftalida, piroquilona, triciclazol

Inducción de resistencia acibenzolar-S-metilo, probenazol, tiadinilo

#### Multidireccionales

5

10

15

20

25

30

35

40

45

55

captafol, captan, clorotalonilo, sales de cobre: hidróxido de cobre, naftenato de cobre, oxicloruro de cobre, sulfato de cobre, óxido de cobre, oxina-cobre y mezcla de burdeos, diclofluanida, ditianona, dodina, base libre de dodina, ferbam, folpet, fluorofolpet, guazatina, acetato de guazatina, iminoctadina, iminoctadina-albesilato, iminoctadina-triacetato, mancobre, mancozeb, maneb, metiram, metiram zinc, propineb, azufre y preparados de azufre que contienen polisulfuro de calcio, tiram, tolilfluanida, zineb, ziram

#### De mecanismo desconocido

amibromdol, bentiazol, betoxazina, capsimicina, carvona, chinometionato, cloropicrina, cufraneb, ciflufenamida, cimoxanil, dazomet, debacarb, diclomezina, diclorofeno, diclorano, difenzoquat, metilsulfato de difenzoquat, difenilamina, etaboxam, ferimzone, flumetover, flusulfamida, fluopicolida, fluoroimida, hexaclorobenceno, sulfato de 8-hidroxiquinolina, irumamicina, metasulfocarb, metrafenona, isotiocianato de metilo, mildiomicina, natamicina, dimetilditiocarbamato de níquel, nitrotal-isopropilo, octilinona, oxamocarb, oxifentiina, pentaclorofenol y sales, 2-fenilfenol y sales, piperalina, propanosina-sodio, proquinazid, pirrolnitrina, quintozeno, tecloftalam, tecnazeno, triazóxido, triclamida, zarilamida y 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)-piridina, N-(4-cloro-2-nitrofenil)-N-etil-4-metil-bencenosulfonamida, 2-amino-4-metil-N-fenil-5tiazolcarboxamida, 2-cloro-N-(2,3-dihidro-1,1,3-trimetil-1H-inden-4-il)-3-piridincarboxamida, clorofenil)-2,3-dimetilisoxazolidin-3-il]piridina, cis-1-(4-clorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-cicloheptanol, 2,4dihidro-5-metoxi-2-metil-4-[[[1-[3-(trifluorometil)-fenil]-etiliden]-amino]-oxi]-metil]-fenil]-3H-1,2,3-triazol-3-ona (185336-79-2), 1-(2,3-dihidro-2,2-dimetil-1H-inden-1-il)-1H-imidazol-5-carboxilato de metilo, 3,4,5-tricloro-2,6-piridindicarbonitrilo, 2-[[[ciclopropil[(4-metoxifenil)imino]metil]tio]metil]-alfa-(metoximetilen)-benzoacetato (4-clorofenil)-2-propinil]oxi]-3-metoxifenil]etil]-3-metil-2-[(metilsulfonil)amino]-butanoamida, 5-cloro-7-(4metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina, 5-cloro-6-(2,4,6-trifluorofenil)-N-[(1R)-5-cloro-N-[(1R)-1,2-dimetiloropil]-6-(2.4.6-1,2,2-trimetilpropil][1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-amina, trifluorofenil)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-amina, N-[1-(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)etil]-2,4dicloronicotinamida, N-(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)metil-2,4-dicloronicotinamida, 2-butoxi-6-yodo-3-propil-N-{(Z)-[(ciclopropil-metoxi)imino][6-(difluorometoxi)-2,3-difluorofenil]metil}-2benzopiranon-4-ona. benzoacetamida, N-(3-etil-3,5,5-trimetil-ciclohexil)-3-formilamino-2-hidroxi-benzoamida, 2-[[[[1-[3(1-fluoro-2feniletil)oxi]fenil]etiliden]amino]oxi]metil]-alfa-(metoxiimino)-N-metil-alfaE-benzoacetamida, N-{2-[3-cloro-5-(trifluorometil)piridin-2-il]etil}-2-(trifluorometil)benzoamida, 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]-2,2dimetilpropil]-1H-imidazol-1-carbotioico, 2-(2-{[6-(3-cloro-2-metil-fenoxi)-5-fluoropirimidin-4-il]oxi}fenil)-2-(metoxiimino)-N-metilacetamida

#### Bactericidas:

bronopol, diclorofeno, nitrapirina, dimetilditiocarbamato de níquel, kasugamicina, octilinona, ácido furanocarboxílico, oxitetraciclina, probenazol, estreptomicina, tecloftalam, sulfato de cobre y otras preparaciones de cobre.

#### 50 Insecticidas / acaricidas / nematicidas:

Inhibidores de la acetilcolinesterasa (ACE)

#### Carbamatos.

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

62

por ejemplo acefato, azametifos, azinfos (-metilo, -etilo), bromofos-etilo, bromfenvinfos(-metilo), butatiofos, cadusafos, carbofenotiona, cloretoxifos, clorfenvinfos, clormefos, clorpirifos (-metilo/-etilo), coumafos, cianofenfos, cianofos, cianofos, clorfenvinfos, demeton-S-metilo, demeton-S-metilsulfona, dialifos, diazinona, diclofentiona, diclorvos/DDVP, dicrotofos, dimetoato, dimetilvinfos, dioxabenzofos, disulfotona, EPN, etiona, etoprofos, etrimfos, famfur, fenamifos, fenitrotiona, fensulfotiona, fentiona, flupirazofos, fonofos, formotiona, fosmetilano, fostiazato, heptenofos, iodofenfos, iprobenfos, isazofos, isofenfos, isopropil O-salicilato, isoxationa, malationa, mecarbam, metacrifos, metamidofos, metidationa, mevinfos, monocrotofos, naled, ometoato, oxidemeton-metilo, paration (-metilo/-etilo), fentoato, forato, fosalona, fosmet, fosfamidona, fosfocarb, foxim, pirimifos (-metilo/-etilo), profenofos, propafos, propetamfos, protiofos, protoato, piraclofos, piridafentiona, piridationa, quinalfos, sebufos, sulfotep, sulprofos, tebupirimfos, temefos, terbufos, tetraclorvinfos, tiometona, triazofos, triclorfona, vamidotiona

Moduladores de los canales de sodio / bloqueadores de los canales de sodio dependientes de voltaje

Piretroides.

5

10

15

20

25

30

por ejemplo acrinatrina, aletrina (d-cis-trans, d-trans), beta-ciflutrina, bioaletrina, isómero de bioaletrina-S-ciclopentilo, bioetanometrina, biopermetrina, biorresmetrina, clovaportrina, cis-cipermetrina, cis-resmetrina, cis-permetrina, cicloprotrina, ciflutrina, cihalotrina, cipermetrina (alfa-, beta-, teta-, zeta-), cifenotrina, deltametrina, empentrina (isómero 1R), esfenvalerato, etofenprox, fenflutrina, fenpropatrina, fenpiritrina, fenvalerato, flubrocitrinato, flucitrinato, flufenprox, flumetrina, fluvalinato, fubfenprox, gamma-cihalotrina, imiprotrina, kadetrina, lambda-cihalotrina, metoflutrina, (cis-, trans-) permetrina, fenotrina (isómero 1R-trans), praletrina, proflutrina, protrifenbuto, pirresmetrina, resmetrina, RU 15525, silafluofeno, tau-fluvalinato, teflutrina, teraletrina, tetrametrina (isómero 1R), tralometrina, transflutrinaq, ZXI 8901, piretrinas (piretrum)

DDT

Oxadiazinas,

por ejemplo indoxacarb

Semicarbazonas.

por ejemplo metaflumizona (BAS 320 1)

Agonistas / Antagonistas del receptor de acetilcolina

Cloronicotinilos,

por ejemplo acetamiprid, clotianidina, dinotefurano, imidacloprid, nitenpiram, nitiazina, tiacloprid, tiametoxam

Nicotinas, bensultap, cartap

Moduladores del receptor de acetilcolina

Espinosinas,

por ejemplo espinosad

35 Antagonistas de los canales de cloruro controlados por GABA

Organoclorados,

por ejemplo camfeclor, clordano, endosulfano, gamma-HCH, HCH, heptaclor, lindano, metoxiclor Fiproles.

por ejemplo acetoprol, etiprol, fipronilo, pirafluprol, piriprol, vaniliprol

40 Activadores de los canales de cloruro

Mectinas.

por ejemplo avermectina, emamectina, benzoato de emamectina, ivermectina, milbemicina

Miméticos de la hormona juvenil,

por ejemplo diofenolano, epofenonano, fenoxicarb, hidropreno, kinopreno, metopreno, piriproxifeno, tripreno

45 Disruptores/agonistas de la ecdisona

Diacilhidrazinas,

por ejemplo cromafenozida, halofenozida, metoxifenozida, tebufenozida

Inhibidores de la biosíntesis de quitina

Benzoilureas,

50 por ejemplo bistrifluron, clofluazuron, diflubenzuron, fluazuron, flucicloxuron, flufenoxuron, hexaflumuron,

lufenuron, novaluron, noviflumuron, penfluron, teflubenzuron, triflumuron

Buprofezina

Ciromazina Inhibidores de la fosforilación oxidativa, disruptores de ATP 5 Diafentiuron Compuestos de organoestaño por ejemplo azociclotina, cihexatina, óxidos de fenbutatina Desacopladores de la fosforilación oxidativa mediante la interrupción del gradiente de protón-H Pirroles, 10 por ejemplo clorfenapir Dinitrofenoles. por ejemplo binapacirl, dinobutona, dinocap, DNOC Inhibidores del transporte de electrones en lado I METI, 15 por ejemplo fenazaquina, fenpiroximato, pirimidifeno, piridabeno, tebufenpirad, tolfenpirad hidrametilnona dicofol Inhibidores del transporte de electrones en lado II rotenonas 20 Inhibidores del transporte de electrones en lado III acequinocilo, fluacripirim Disruptores microbianos de la membrana intestinal de insectos cepas de Bacillus thuringiensis Inhibidores de la síntesis de grasas 25 Ácidos tetrónicos, por ejemplo espirodiclofeno, espiromesifeno Ácidos tetrámicos, por ejemplo espirotetramato Carboxamidas, 30 por ejemplo flonicamida Agonistas octopaminérgicos, por ejemplo amitraz Inhibidores de la ATPasa estimulada por magnesio, Propargitas 35 Efectores del receptor de rianodina, a) dicarboxamidas de ácido benzoico, por ejemplo flubendiamida b) Antranilamidas, por ejemplo (3-bromo-N-{4-cloro-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]fenil}-1-(3-cloropiridin-2-il)-1H-pirazol-5rinaxipir 40 carboxamida)

Análogos de nereistoxina,

por ejemplo hidrogenooxalato de tiociclam, tiosultap-sodio Compuestos biológicos, hormonas o feromonas azadiractina, Bacillus spec., Beauveria spec., Codlemone, Metarrhizium spec., Paecilomyces spec., Thuringiensin, Verticillium spec.

Principios activos con mecanismos desconocidos o no específicos

Fumigantes,

5

15

20

45

50

por ejemplo fosfuros de aluminio, bromuro de metilo, fluoruro de sulfurilo

Inhibidores de la nutrición,

10 por ejemplo criolita, flonicamid, pimetrozina

Inhibidores del crecimiento de ácaros,

por ejemplo clofentezina, etoxazol, hexitiazox

amidoflumet, benclotiaz, benzoximato, bifenazato, bromopropilato, buprofezina, quinometionato, clordimeform, clorobenzilato, cloropicrina, clotiazobeno, ciclopreno, ciflumetofeno, diciclanilo, fenoxacrim, fentrifanilo, flubenzimina, flufenerim, flutenzina, gosiplure, hidrametilnona, japonilure, metoxadiazona, queroseno, butóxido piperonilo, oleato de potasio, piridalilo, sulfluramida, tetradifona, tetrasul, triarateno, verbutina.

También es posible una mezcla con otros principios activos conocidos, tales como herbicidas, abonos, reguladores del crecimiento, sustancias protectoras, productos semioquímicos o también con agentes para la mejora de las propiedades de las plantas.

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

Los principios activos de acuerdo con la invención además pueden encontrarse en el caso de su uso como insecticidas en sus formulaciones habituales en el comercio así como en las formas de aplicación preparadas a partir de estas formulaciones en mezclas con sustancias inhibidoras que disminuyen una descomposición del principio activo tras la aplicación en el entorno de la planta, sobre la superficie de las partes de las plantas o en tejidos vegetales.

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

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

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

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

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

mayor valor nutritivo de los productos de la cosecha, mayor estabilidad de almacenamiento y/o procesabilidad de los productos de la cosecha, que superan los efectos que han de esperarse en realidad.

5

10

15

20

25

30

35

40

50

55

A las plantas o variedades de plantas (obtenidas por ingeniería genética) transgénicas que han de tratarse de acuerdo con la invención preferidas pertenecen todas las plantas que se obtuvieron mediante la modificación por ingeniería genética de material genético que confiere a las plantas propiedades ("rasgos") valiosas especialmente ventajosas. Ejemplos de tales propiedades son crecimiento de las plantas mejorado, tolerancia elevada frente a altas o bajas temperaturas, tolerancia elevada frente a la sequedad o frente al porcentaje de humedad o la salinidad del suelo, capacidad de florecer elevada, cosecha simplificada, aceleración de la madurez, mayor producción de la cosecha, mayor calidad y/o mayor valor nutritivo de los productos de la cosecha, mayor estabilidad de almacenamiento y/o procesabilidad de los productos de la cosecha. Ejemplos especialmente destacados y adicionales de tales propiedades son una elevada defensa de las plantas frente a las plagas microbianas y animales. tales como frente a insectos, ácaros, hongos fitopatógenos, bacterias y/o virus así como una tolerancia elevada de las plantas frente a principios activos herbicidas determinados. Como ejemplos de las plantas transgénicas se mencionan las plantas de cultivo importantes, tales como cereales (trigo, arroz), maíz, soja, patata, remolacha azucarera, tomates, guisantes y otras clases de verduras, algodón, tabaco, colza, así como plantas de fruta (con las frutas manzana, peras, cítricos y uvas), destacándose especialmente maíz, soja, patata, algodón, tabaco y colza. Como propiedades ("rasgos") se destacan especialmente la elevada defensa de las plantas frente a insectos, arácnidos, nematodos y caracoles mediante toxinas que se producen en las plantas, especialmente aquéllas que se generan mediante el material genético de Bacillus thuringiensis (por ejemplo mediante los genes CrylA (a), CrylA (b), CryIA (c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb y CryIF así como sus combinaciones) en las plantas (en lo sucesivo "plantas Bt"). También como propiedades ("rasgos") se destacan especialmente la elevada defensa de las plantas frente a hongos, bacterias y virus mediante resistencia adquirida sistémica (SAR), sistemina, fitoalexina, desencadenantes así como genes de resistencia y toxinas y proteínas expresadas de manera correspondiente. Además como propiedades ("rasgos") se destacan especialmente la elevada tolerancia de las plantas frente a determinados principios activos herbicidas, por ejemplo imidazolinonas, sulfonilureas, glifosatos o fosfinotricina (por ejemplo gen "PAT"). Los genes que confieren en cada caso las propiedades ("rasgos") deseadas también pueden existir en combinaciones entre sí en las plantas transgénicas. Como ejemplos de "plantas Bt" se mencionan las variedades de maíz, las variedades de algodón, las variedades de soja y las variedades de patata que se venden bajo las denominaciones comerciales YIELD GARD® (por ejemplo maíz, algodón, soja), KnockOut® (por ejemplo maíz), StarLink® (por ejemplo maíz), Bollgard® (algodón), Nucotn® (algodón) y NewLeaf® (patata). Como ejemplos de plantas tolerantes a herbicidas se mencionan las variedades de maíz, las variedades de algodón y las variedades de soja, que se venden bajo las denominaciones comerciales Roundup Ready® (tolerancia frente a glifosatos, por ejemplo maíz, algodón, soja), Liberty Link® (tolerancia frente a fosfinotricina, por ejemplo colza), IMI® (tolerancia frente a imidazolinonas) y STS® (tolerancia frente a sulfonilureas, por ejemplo maíz). Como plantas resistentes a herbicidas (cultivadas de manera convencional para la tolerancia a herbicidas) también se mencionan las variedades que se comercializan bajo la denominación Clearfield® (por ejemplo maíz). Naturalmente, estas afirmaciones también valen para las variedades de plantas desarrolladas en el futuro o venideras en el mercado en un futuro con estas o propiedades ("rasgos") genéticas desarrolladas en un futuro.

Las plantas enumeradas pueden tratarse de acuerdo con la invención de manera especialmente ventajosa con los compuestos de fórmula general I o las mezclas de principios activos de acuerdo con la invención. Los intervalos de preferencia indicados anteriormente en caso de los principios acticos o mezclas valen también para el tratamiento de estas plantas. Se destaca especialmente el tratamiento de las plantas con los compuestos o las mezclas mencionados de manera especial en el presente texto.

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

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

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

Del orden Diptera y los subórdenes Nematocerina así como 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 Siphonapterida por ejemplo Pulex spp., Ctenocephalides spp., Xenopsylla spp., Ceratophyllus spp.

Del orden Heteropterida por ejemplo Cimex spp., Triatoma spp., Rhodnius spp., Panstrongylus spp.

Del orden Blattarida por ejemplo Blatta orientalis, Periplaneta americana, Blattela germanica, Supella spp.

De la subclase Acari (Acarina) y los órdenes Meta así como Mesostigmata por ejemplo *Argas spp., Omithodorus 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 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.

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

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

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

Además se encontró que los compuestos de acuerdo con la invención muestran una alta acción insecticida frente a insectos que destruyen materiales técnicos.

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

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

40 himenópteros tales como Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur,

termitas tales como Kalotermes flavicollis, Cryptotermes brevis, Heterotermes indicola, Reticulitermes flavipes, Reticulitermes santonensis, Reticulitermes lucifugus, Mastotermes darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptotermes formosanus;

lepismátidos tales como Lepisma saccharina.

5

10

15

30

Por materiales técnicos se entiende en el presente contexto materiales no vivos, tales como preferentemente plásticos, adhesivos, pegamentos, papeles y cartones, piel, madera, productos del procesamiento de la madera y pinturas.

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

50 Con respecto a posibles componentes de mezcla adicionales se remite a los insecticidas y fungicidas mencionados anteriormente.

Al mismo tiempo, los compuestos de acuerdo con la invención pueden usarse para la protección de objetos frente al desarrollo de incrustaciones, especialmente en cascos, zarandas, redes, construcciones, instalaciones de muelles e

instalaciones de señales, que entran en contacto con agua de mar o agua salobre.

Además pueden usarse los compuestos de acuerdo con la invención solos o en combinaciones con otros principios activos como agentes antiincrustaciones.

Los principios activos son adecuados también para combatir plagas animales en la protección doméstica, higiénica y de provisiones, especialmente de insectos, arácnidos y ácaros, que se encuentran en espacios cerrados, tales como por ejemplo viviendas, naves industriales, oficinas, cabinas de vehículos y similares. Pueden usarse para combatir estas plagas solos o en combinación con otros principios activos y coadyuvantes en productos insecticidas domésticos. Son eficaces frente a las clases sensibles y resistentes así como frente a todas las fases de desarrollo. A estas plagas pertenecen:

10 Del orden Scorpionidea por ejemplo *Buthus occitanus*.

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

Del orden Araneae por ejemplo Aviculariidae, Araneidae.

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

Del orden Isopoda por ejemplo Oniscus asellus, Porcellio scaber.

Del orden Diplopoda por ejemplo Blaniulus guttulatus, Polydesmus spp.

Del orden Chilopoda por ejemplo Geophilus spp.

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

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

Del orden Saltatoria por ejemplo Acheta domesticus.

35

45

Del orden Dermaptera por ejemplo Forficula auricularia.

Del orden Isoptera por ejemplo *Kalotermes spp., Reticulitermes spp.* 

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

Del orden 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.

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

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

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

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

Del orden Anoplura por ejemplo *Pediculus humanus capitis, Pediculus humanus corporis, Pemphigus spp., Phylloera vastatrix, Phthirus pubis.* 

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

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

La aplicación se realiza en aerosoles, productos pulverizados sin presión, por ejemplo pulverizadores atomizadores

y de bombeo, nebulizadores, generadores de niebla, espumas, geles, productos vaporizadores con placas de vaporizador de celulosa o plástico, vaporizadores de líquidos, vaporizadores de gel y membrana, vaporizadores de mecanismo a propulsión, sistemas de vaporización sin energía o pasivos, papeles para polillas, bolsitas para polillas y geles para polillas, como productos granulados o polvos, en cebos para esparcir o estaciones de cebo.

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

15

20

25

40

45

55

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

En el caso del uso de agua como diluyente, pueden usarse también por ejemplo disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos se tienen en cuenta esencialmente: compuestos aromáticos, tales como xileno, tolueno, o alquilnaftalenos, compuestos aromáticos clorados e hidrocarburos alifáticos clorados, tales

como clorobenceno, cloroetileno o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano o parafina, por ejemplo fracciones de petróleo, aceites minerales y vegetales, alcoholes, tales como butanol o glicol así como sus éteres y ésteres, cetonas tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, disolventes muy polares, tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua.

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

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

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

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

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

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

35

40

45

50

55

60

acetoclor, acifluorfeno (-sódico), aclonifeno, alaclor, aloxidim (-sódico), ametrina, amicarbazona, amidoclor, amidosulfuron, aminopiralid, anilofos, asulam, atrazina, azafenidina, azimsulfuron, beflubutamida, benazolina (-etilo), benfuresato, bensulfuron (-metilo), bentazona, benzcarbazona, benzfendizona, benzolicilona, benzofenap, benzoilprop (-etilo), bialafos, bifenox, bispiribac (-sódico), bromobutida, bromofenoxima, bromoxinilo, butaclor, butafenacilo (-alilo), butroxidim, butilato, cafenstrol, caloxidim, carbetamida, carfentrazona (-etilo), clometoxifeno, clorambeno, cloridazona, clorimurona (-etilo), clornitrofeno, clorsulfuron, clortolurona, cinidona (-etilo), cinmetilina, cinosulfuron, clefoxidim, cletodim, clodinafop (-propargilo), clomazona, clomeprop, clopiralid, clopirasulfuron (-metilo), cloransulam (-metilo), cumiluron, cianazina, cibutrina, cicloato, ciclosulfamuron, cicloxidim, cihalofop (-butilo), 2,4-D, 2,4-DB, desmedifam, dialato, dicamba, diclorprop (-P), diclofop (-metilo), diclosulam, dietatilo (-etilo), difenzoquat, diflufenican, diflufenzopir, dimefuron, dimepiperato, dimetaclor, dimetametrina, dimetenamida, dimexiflam, dinitramina, difenamida, diquat, ditiopir, diuron, dimron, epropodano, EPTC, esprocarb, etalfluralina, etametsulfuron (-metilo), etofumesato, etoxifeno, etoxisulfuron, etobenzanida, fenoxaprop (-P-etilo), fentrazamida, flamprop (isopropilo, -isopropilo-L, -metilo), flazasulfuron, florasulam, fluazifop (-P-butilo), fluazolato, flucarbazona (-sódica), flufenacet, flumetsulam, flumiclorac (-pentilo), flumioxazina, flumipropina, flumetsulam, fluometuron, fluorocloridona, fluoroglicofeno (-etilo), flupoxam, flupropacilo, flurpirsulfuron (-metilo, -sódica), flurenol (-butilo), fluridona, fluroxipir (butoxipropilo, -meptilo), flurprimidol, flurtamona, flutiacet (-metilo), flutiamida, fomesafeno, foramsulfuron, glufosinato (-amonio), glifosato (-isopropilamonio), halosafeno, haloxifop (-etoxietilo, -P-metilo), hexazinona, HOK-201, imazametabenz (-metilo), imazametapir, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquina, imazetapir, imazosulfuron, yodosulfuron (-metilo, -sódica), ioxinilo, isopropalina, isoproturon, isouron, isoxabeno, isoxaclortol, isoxaflutol, isoxapirifop, lactofeno, lenacilo, linuron, MCPA, mecoprop, mefenacet, mesosulfuron, mesotriona, metamifop, metamitrona, metazaclor, metabenztiazuron, metobenzuron, metobromuron, (alfa-) metolaclor, metosulam, metoxuron, metribuzina, metsulfuron (-metilo), molinato, monolinuron, naproanilida, napropamida, neburon, nicosulfuron, norflurazona, orbencarb, ortosulfamuron, orizalina, oxadiargilo, oxadiazona, oxasulfuron, oxaziclomefona, oxifluorfeno, paraquat, ácido pelargónico, pendimetalina, pendralina, penoxsulam, pentoxazona, fenmedifam, picolinafeno, pinoxadeno, piperofos, pretilaclor, primisulfuron (-metilo), profluazol, prometrina, propaclor, propanilo, propaquizafop, propisoclor, propoxicarbazona (-sódica), propizamida, prosulfocarb, prosulfuron, piraflufeno (-etilo), pirasulfotol, pirazogilo, pirazolato, pirazosulfuron (-etilo), pirazoxifeno, piribenzoxima, piributicarb, piridato, piridatol, piriftalida, piriminobac (-metilo), pirimisulfano, piritiobac (-sódico), piroxsulam, piroxasulfona, quinclorac, quinmerac, quinoclamina, quizalofop (-P-etilo, -P-tefurilo), rimsulfuron, setoxidim, simazina, simetrina, sulcotriona, sulfentrazona, sulfometuron (-metilo), sulfosato, sulfosulfuron, tebutam, tebutiuron, tembotriona,

tepraloxidim, terbutilazina, terbutrina, tenilclor, tiafluamida, tiazopir, tidiazimina, tiencarbazona-metilo, tifensulfuron (-metilo), tiobencarb, tiocarbazilo, topramezona, tralkoxidim, trialato, triasulfuron, tribenuron (-metilo), triclopir, tridifano, trifluralina, trifloxisulfuron, triflusulfuron (-metilo), tritosulfuron y

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

10

15

20

25

30

35

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Las sustancias protectoras que van a usarse de acuerdo con la invención pueden usarse en cada caso según sus propiedades para el tratamiento previo de las semillas de la planta de cultivo (tratamiento de las semillas) o antes de introducir la semilla en los surcos para semillas o pueden aplicarse por separado antes del herbicida o pueden aplicarse junto con el herbicida antes o después de la emergencia de las plantas.

Pueden usarse fungicidas en la protección de plantas para combatir plasmodioforomicetos, oomicetos, quitridiomicetos, zigomicetos, ascomicetos, basidiomicetos y deuteromicetos.

Pueden usarse bactericidas en la protección de plantas para combatir Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Entrobacteriaceae, Corynebacteriaceae y Streptomycetaceae.

A modo de ejemplo, pero no de manera limitada, se mencionan algunos agentes patógenos de enfermedades fúngicas y bacterianas, que se encuentran en los términos genéricos mencionados anteriormente:

especies Xanthomonas, tales como por ejemplo Xanthomonas campestris pv. oryzae;

especies Pseudomonas, tales como por ejemplo Pseudomonas syringae pv. lachrymans;

especies Erwinia, tales como por ejemplo Erwinia amylovora;

20 especies Pythium, tales como por ejemplo *Pythium ultimum*;

10

especies Phytophthora, tales como por ejemplo Phytophthora infestans;

especies Pseudoperonospora, tales como por ejemplo *Pseudoperonospora humuli* o *Pseudoperonospora cubensis*;

especies Plasmopara, tales como por ejemplo Plasmopara viticola;

especies Bremia, tales como por ejemplo *Bremia lactucae*;

especies Peronospora, tales como por ejemplo Peronospora pisi o P. brassicae;

especies Erysiphe, tales como por ejemplo Erysiphe graminis;

especies Sphaerotheca, tales como por ejemplo Sphaerotheca fuliginea;

especies Podosphaera, tales como por ejemplo Podosphaera leucotricha;

30 especies Venturia, tales como por ejemplo Venturia inaequalis;

especies Pyrenophora, tales como por ejemplo Pyrenophora teres o P. graminaa

(forma conidia: Drechslera, sin.: Helminthosporium);

especies Cochliobolus, tales como por ejemplo Cochliobolus sativus

(forma conidia: Drechslera, sin.: Helminthosporium);

35 especies Uromyces, tales como por ejemplo *Uromyces appendiculatus*;

especies Puccinia, tales como por ejemplo Puccinia recondita;

especies Sclerotinia, tales como por ejemplo Sclerotinia sclerotiorum;

especies Tilletia, tales como por ejemplo Tilletia caries;

especies Ustilago, tales como por ejemplo Ustilago nuda o Ustilago avenae;

40 especies Pellicularia, tales como por ejemplo *Pellicularia sasakii*;

especies Pyricularia, tales como por ejemplo Pyricularia oryzae;

especies Fusarium, tales como por ejemplo Fusarium culmorum;

especies Botrytis, tales como por ejemplo Botrytis cinerea;

especies Septoria, tales como por ejemplo Septoria nodorum;

especies Leptosphaeria, tales como por ejemplo Leptosphaeria nodorum;

5 especies Cercospora, tales como por ejemplo Cercospora canescens;

especies Alternaria, tales como por ejemplo Alternaria brassicae;

especies Pseudocercosporella, tales como por ejemplo Pseudocercosporella herpotrichoides.

Los principios activos según la invención presentan también una acción fuertemente reforzante en plantas. Son adecuados, por tanto, para movilizar las defensas propias de la planta frente a la infestación por microorganismos no deseados.

Por sustancias reforzantes de plantas (que inducen a la resistencia) han de entenderse en el presente contexto aquellas sustancias que pueden estimular el sistema de defensa de las plantas de modo que las plantas tratadas desarrollan una amplia resistencia frente a estos microorganismos en caso de inoculación posterior con microorganismos no deseados.

- Por microorganismos no deseados han de entenderse en el presente caso hongos, bacterias y virus fitopatógenos. Las sustancias de acuerdo con la invención pueden usarse, por tanto, para proteger plantas dentro de un cierto periodo tras el tratamiento frente a la infestación por los agentes patógenos mencionados. El periodo, dentro del cual se efectúa la protección, se extiende en general desde 1 hasta 10 días, preferentemente de 1 a 7 días tras el tratamiento de las plantas con los principios activos.
- La buena compatibilidad con plantas de los principios activos en las concentraciones necesarias para combatir enfermedades de plantas permite un tratamiento de partes de plantas aéreas, de plantones y semillas, y del suelo.

Los principios activos de acuerdo con la invención son adecuados también para aumentar el rendimiento de la cosecha. Además son menos tóxicos y presentan una buena compatibilidad con las plantas.

Los principios activos de acuerdo con la invención pueden usarse eventualmente en determinadas concentraciones y cantidades de aplicación también como herbicidas, para influir en el crecimiento de la planta, así como para combatir plagas animales. Pueden usarse eventualmente también como productos intermedios y precursores para la síntesis de otros principios activos.

En la protección de materiales pueden usarse las sustancias de acuerdo con la invención para proteger materiales técnicos frente a la infestación y destrucción por microorganismos no deseados.

- Por materiales técnicos han de entenderse en el presente contexto materiales inertes que se han preparado para su uso en la técnica. Pueden ser, por ejemplo, materiales técnicos que deben protegerse mediante los principios activos de acuerdo con la invención frente destrucción o modificación microbiana, adhesivos, pegamentos, papel y cartón, materiales textiles, piel, madera, pinturas y artículos de plástico, lubricantes refrigeradores y otros materiales que pueden ser atacados o destruidos por microorganismos. En el contexto de los materiales que van a protegerse se mencionan también partes de instalaciones de producción, por ejemplo circuitos de agua de refrigeración que pueden verse perjudicados mediante la proliferación de microorganismos. En el contexto de la presente invención se mencionan como materiales técnicos preferentemente adhesivos, pegamentos, papeles y cartones, cuero, madera, pinturas, lubricantes refrigeradores y líquidos de transmisión de calor, de manera especialmente preferente madera.
- Como microorganismos que pueden causar una degradación o una modificación de los materiales técnicos, se mencionan, por ejemplo, bacterias, hongos, levaduras, algas y microorganismos mucilaginosos. Preferentemente, los principios activos de acuerdo con la invención actúan frente a hongos, especialmente mohos, hongos que cambian el color de la madera y destruyen la madera (basidiomicetos) así como frente a microorganismos mucilaginosos y algas.

Se mencionan por ejemplo microorganismos de los siguientes géneros:

45 Alternaria, como *Alternaria tenuis*,

10

Aspergillus, como Aspergillus niger,

Chaetomium, como Chaetomium globosum,

Coniophora, como Coniophora puetana,

Lentinus, como Lentinus tigrinus,

Penicillium, como Penicillium glaucum,

Polyporus, como Polyporus versicolor,

Aureobasidium, como Aureobasidium pullulans,

Sclerophoma, como Sclerophoma pityophila,

5 Trichoderma, como *Trichoderma viride*,

15

20

25

30

35

50

Escherichia, como Escherichia coli,

Pseudomonas, como Pseudomonas aeruginosa.

Staphylococcus, como Staphylococcus aureus.

Los principios activos pueden convertirse, dependiendo de sus respectivas propiedades físicas y/o químicas, en las formulaciones habituales, como disoluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, espumas, pastas, productos granulados, aerosoles, microencapsulaciones en sustancias poliméricas y en masas de envuelta para semillas, así como formulaciones de niebla en frío y caliente de ULV.

Estas formulaciones se preparan de manera conocida, por ejemplo mediante mezclado de los principios activos con diluyentes, o sea disolventes líquidos, gases licuados que se encuentran a presión y/o vehículos solidos, eventualmente con el uso de agentes tensioactivos, o sea emulsionantes y/o dispersantes y/o espumantes. En el caso del uso del agua como diluyente pueden usarse, por ejemplo, también disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos se tienen en cuenta esencialmente: compuestos aromáticos, tales como xileno, tolueno, o alquilnaftalenos, compuestos aromáticos clorados e hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobenceno, cloroetileno o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano o parafina, por ejemplo fracciones de petróleo, alcoholes, tales como butanol o glicol así como sus éteres y ésteres, cetonas tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, disolventes muy polares, tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua. Con diluyentes o vehículos gaseosos licuados se quiere decir aquellos líquidos que a temperatura normal y a presión normal son gaseosos, por ejemplo gases propulsores de aerosol, como hidrocarburos halogenados así como butano, propano, nitrógeno y dióxido de carbono. Como vehículos sólidos se tienen en cuenta: por ejemplo polvos minerales naturales, tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas y polvos minerales sintéticos, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos. Como vehículos sólidos para productos granulados se tienen en cuenta: por ejemplo rocas naturales rotas o fraccionadas tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita, así como productos granulados sintéticos a partir de polvos inorgánicos y orgánicos, así como productos granulados a partir de material orgánico tal como serrín, cáscaras de coco, mazorcas de maíz y tallos de tabaco. Como agentes emulsionantes y/o que generan espuma se tienen en cuenta: por ejemplo emulsionantes no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres de ácidos grasos de polioxietileno, éteres de alcoholes grasos de polioxietileno, por ejemplo alquilarilpoliglicoléter, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de arilo así como hidrolizados de proteínas. Como agentes dispersantes se tienen en cuenta: por ejemplo lejías ligninsulfíticas residuales y metilcelulosa.

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

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

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

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

Como asociados de mezcla se tienen en cuenta por ejemplo los compuestos (fungicidas, bactericidas, insecticidas, acaricidas, nematicidas) mencionados anteriormente.

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

Además, los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención presentan también muy buenas acciones

antimicóticas. Tienen un espectro de acción antimicótico muy amplio, especialmente frente a dermatofitos y levaduras, moho y hongos difásicos (por ejemplo frente a especies Candida como *Candida albicans*, *Candida glabrata*) así como *Epidermophyton floccosum*, especies Aspergillus como *Aspergillus niger* y *Aspergillus fumigatus*, especies Trichophyton como *Trichophyton mentagrophytes*, especies Microsporon como *Microsporon canis* y *audouinii*. La enumeración de estos hongos no representa en ningún caso una limitación del espectro micótico registrable, sino que tiene un carácter únicamente explicativo.

Los principios activos pueden aplicarse como tal, en forma de sus formulaciones o las formas de aplicación preparadas a partir de las mismas, como disoluciones, suspensiones, polvos humectables para pulverización, pastas, polvos solubles, productos en polvo y productos granulados listos para su uso. La aplicación se realiza de manera habitual, por ejemplo mediante riego, rociado, pulverizado, dispersión, espolvoreado, extensión, recubrimiento, etcétera. Además es posible esparcir los principios activos según el procedimiento de volumen ultrabajo o inyectar la preparación de principios activos o el propio principio activo en el suelo. También puede tratarse la semilla de las plantas.

En el uso de los principios activos de acuerdo con la invención como fungicidas las cantidades de aplicación pueden variarse según cada tipo de aplicación dentro de un intervalo más grande. En caso del tratamiento de partes de plantas, las cantidades de aplicación de principio activo se encuentran en general entre 0,1 g/ha y 10.000 g/ha, preferentemente entre 10 y 1.000 g/ha. En caso de tratamiento de las semillas, las cantidades de aplicación de principio activo se encuentran en general entre 0,001 g y 50 g por kilogramo de semilla, preferentemente entre 0,01 y 10 g por kilogramo de semilla. En caso del tratamiento del suelo, las cantidades de aplicación de principio activo se encuentran en general entre 0,1 y 10.000 g/ha, preferentemente entre 1 y 5.000 g/ha.

El término principio activo comprende las denominadas combinaciones de principios activos igualmente, así como las composiciones formuladas que contienen sales de amonio y/o fosfonio y eventualmente agentes que favorecen la penetración.

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

#### Ejemplos de preparación

### Ejemplo I-1-a-1

5

10

25

30

35

Se dispone terc-butilato de potasio en 2 ml de dimetilacetamida y se calienta hasta 100 °C. Se añade a esta temperatura en 10 porciones en el intervalo de 1 h 3 ml de una disolución de acuerdo con el ejemplo II-1 de dimetilacetamida. Se deja agitar durante 2 h a 100 °C y se mezcla a continuación con 20 ml de agua y se ajusta con ácido clorhídrico concentrado a pH = 1. A continuación se concentra y se suspende en 50 ml de diclorometano, se seca con sulfato de sodio y se concentra. La purificación mediante cromatografía en columna (gradiente (n-heptano/acetato de etilo 4:1 después acetato de etilo) proporciona 80 mg de producto objetivo (rendimiento: 42 % del teórico) con Pf.: 209-217 °C.

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

40

N.º de ejemplo	W	Х	Y	Z	Α	В	Pf, ºC	Isómero
I-1-a-2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	4-CH <sub>3</sub>	Н	CH <sub>2</sub>	Н	espuma endurecida	cis
							*2,41 (m, 2H, Ar- $\underline{C}H_2$ ) 3,23 (s, 3 H, O $\underline{C}H_3$ ) 3,92 (m, 1H, C $\underline{H}$ OCH $_3$ )	
I-1-a-3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	4-CH₃	Н	CH <sub>2</sub>	Н	aceite	trans
							*2,41 (m, 2H, Ar- $\underline{C}H_2$ ) 3,20 (s, 3H, O $\underline{C}H_3$ ) 4,01 (m, 1H, C $\underline{H}$ OCH $_3$ )	
I-1-a-4	OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Cl	Н	CH <sub>2</sub>	Н	vidrio solidificado	trans
							*2,45 (m, 2H, Ar- <u>C</u> H <sub>2</sub> ) 3,27 (s, 3H, CHO <u>CH</u> <sub>3</sub> ) 4,01, 4,06 (2m, Σ1H, <u>CH</u> OCH <sub>3</sub> )	
I-1-a-5	OCH₃	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-CI	Н	CH <sub>2</sub>	Н	171-178	cis
l-1-a-6	CH₃	CH₃	4-CH₃	Н	CH <sub>2</sub>	Н	232	cis
I-1-a-7	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	4-CH₃	Н	CH <sub>2</sub>	CH₃	182-186	cis
I-1-a-8	OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Cl	Н	-	Н	aceite viscoso	cis
							*1,00, 1,09 (dt, 3H, Ar-CH $_2$ - <u>CH<math>_3</math></u> ) 4,14, 4,24 (2 m, $\Sigma$ ,1H, <u>CH</u> OH)	
I-1-a-9	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-CH₃	Н	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	199-206	cis
I-1-a-10	CH₃	CH₃	4-Br	Н	CH <sub>2</sub>	Н	242	cis
I-1-a-11	CH₃	CI	4-CH <sub>3</sub>	Н	CH <sub>2</sub>	Н	243	cis
I-1-a-12	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	4-CH <sub>3</sub>	Н	CH <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	70-82	cis
I-1-a-13	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-CH₃	Н	CH <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	180-188	cis
I-1-a-14	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	4-CH₃	Н	CH <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	69-76	trans
I-1-a-15	CH₃	CH₃	4-CH₃	Н	CH <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	aceite	trans
							*6,84 ppm (s, 2H, Ar-H), 4,10 ppm (m, 1H, $\underline{\text{CH}}$ -O), 3,37 ppm (t, 2H, CHO $\underline{\text{CH}}_2$ ),	
I-1-a-16	Н	CH <sub>3</sub>	5-(4- Cl-Ph)	Н	CH <sub>2</sub>	Н	231-233	cis
I-1-a-17	CH₃	CH <sub>3</sub>	4-CH₃	Н	CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	224	cis
I-1-a-18	CH₃	CH₃	4-CH₃	Н	CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	espuma endurecida	trans
							*6,84 ppm (s, 2H, Ar-H), 4,11 ppm (m, 1H, $\underline{\text{CH}}$ -O), 3,33 ppm (t, 2H, CHO $\underline{\text{CH}}_2$ ),	
I-1-a-19	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	4-CH <sub>3</sub>	Н	CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	172-174	cis
I-1-a-20	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	4-CH₃	Н	CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	espuma endurecida	cis
							*7,30 y 7,02 ppm (en cada caso s, 1H, Ar- $\underline{H}$ ), 4,10 ppm (m, 1H, $\underline{CH}$ -O), 3,32 ppm (t, 2H, CHO $\underline{CH}_2$ ),	

ejemplo	W	Х	Y	Z	Α	В	Pf, ºC	Isómero
l-1-a-21	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	4-CH₃	Н	CH <sub>2</sub>	Δ_	espuma endurecida *4,04 ppm (m, 1H, C <u>H</u> -O), 3,21 ppm (d, 2H, CH-O <u>CH</u> <sub>2</sub> ), 2,30 ppm (s, 3H, Ar- <u>CH</u> <sub>3</sub> ),	cis
l-1-a-22	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	4-CH <sub>3</sub>	Н	CH <sub>2</sub>	Δ_	espuma endurecida *4,15 ppm (m, 1H, C <u>H</u> -O), 3,21 ppm (d, 2H, CH-O <u>CH</u> <sub>2</sub> ), 2,30 ppm (s, 3H, Ar- <u>CH</u> <sub>3</sub> ),	trans
l-1-a-23	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-CH₃	Н	CH <sub>2</sub>	Δ_	217-221	cis
l-1-a-24	CH₃	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	Н	CH <sub>2</sub>	Δ_	espuma endurecida *6,84 ppm (s, 2H, Ar- <u>H</u> ), 4,15 ppm (m, 1H, <u>CH</u> -O), 3,22 ppm (d, 2H, CHO <u>CH</u> <sub>2</sub> ),	trans
l-1-a-25	Н	CH <sub>3</sub>	5-(4- Cl-Ph)	Н	CH <sub>2</sub>	Δ_	211	cis
l-1-a-26	Н	CH <sub>3</sub>	5-(4- Cl-Ph)	Н	CH <sub>2</sub>	Δ_	espuma endurecida *4,33 ppm (m, 1H, <u>CH-O</u> ), 3,24 ppm (d, 2H, CH-O <u>CH</u> <sub>2</sub> ), 2,23 ppm (s, 3H, Ar- <u>CH</u> <sub>3</sub> ),	trans
l-1-a-27	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	4-CH <sub>3</sub>	Н	- (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	OCH₃	espuma endurecida *4,04 ppm (m, 1H, <u>CH-O</u> ), 3,27 ppm (s, 3H, <u>OCH<sub>3</sub></u> ), 2,29 ppm (s, 3H, Ar- <u>CH<sub>3</sub></u> ),	cis
l-1-a-28	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	4-CH <sub>3</sub>	Н	- (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	OCH₃	espuma endurecida *4,15 ppm (m, 1H, <u>CH</u> -O), 3,25 ppm (s, 3H, <u>OCH<sub>3</sub></u> ), 2,29 ppm (s, 3H, Ar- <u>CH<sub>3</sub></u> ),	trans
l-1-a-29	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	Н	- (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	OCH <sub>3</sub>	espuma endurecida *6,85 ppm (s, 2H, Ar- <u>H</u> ), 4,15 ppm (m, 1H, <u>CH</u> -O), 3,25 ppm (s, 3H, O <u>CH</u> <sub>3</sub> ),	trans
l-1-a-30	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	Н	- (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	OCH₃	espuma endurecida *6,84 ppm (s, 2H, Ar- <u>H</u> ), 4,05 ppm (m, 1H, <u>CH</u> -O), 3,27 ppm (s, 3H, O <u>CH</u> <sub>3</sub> ),	cis
l-1-a-31	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CI	4-Cl	Н	CH₂	Δ_	espuma endurecida  **7,44 y 7,28 ppm (en cada caso s, 1H, Ar-H), 4,04 ppm (m, 1H, (CH-O), 0,47 y 0,18 ppm (en cada caso m, 2H, CH-ciclopropilo)	cis
l-1-a-32	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	4-Cl	Н	CH <sub>2</sub>	Δ_	espuma endurecida  **7,44 y 7,28 ppm (en cada caso s, 1H, Ar-H), 4,14 ppm (m, 1H, CH-O), 0,47 y 0,18 ppm (en cada caso m, 2H, CH-	trans

## Ejemplo 1-1-b-1

5

Se disponen 0, 18 g del compuesto de acuerdo con el ejemplo I-1-a-6 en 8 ml de acetato de etilo, se añaden 0,1 ml de trietilamina y 1,5 mg de 4-N,N'-dimetilaminopiridina y se calientan hasta 60 °C. Una disolución de 0,07 g de cloruro de ácido isobutírico en 2 ml de acetato de etilo se añade en 7 porciones en el intervalo de 60 min y se agita durante 6 h a 60 °C. Tras dejar reposar durante la noche se mezcla con disolución semiconcentrada de cloruro de sodio, se separa la fase orgánica y se purifica mediante cromatografía en columna (gradiente EtOAc/n-heptano 1:9 después acetato de etilo/n-heptano 100:0) en gel de sílice. Se obtienen 85 mg de un sólido incoloro (38 % de rendimiento del teórico). Pf. 126-134 °C

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

N.º de ejemplo	W	Х	Υ	Z	Α	В	R¹	Pf, ºC	Isómero
I-1-b-2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	4-CH₃	I	CH₂	Н	i-C₃H <sub>7</sub>	resina viscosa *4,00 ppm (m, 1H, <u>CH</u> - OCH <sub>3</sub> ), 2,27 ppm (s, 3H, Ar- <u>CH<sub>3</sub></u> ) 1,04 ppm (m, 6H, CH( <u>CH<sub>3</sub></u> ) <sub>2</sub> )	cis
I-1-b-3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH₃	4-Cl	Н	CH <sub>2</sub>	Н	i-C₃H <sub>7</sub>	163	cis
I-I-b-4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	4-CH₃	I	CH₂	C₃H <sub>7</sub>	i-C₃H <sub>7</sub>	*7,28 y 7,01 ppm (en cada caso s, 1H, Ar- <u>H</u> ), 4,07 ppm (m, 1H, <u>C</u> H-OCH <sub>2</sub> ), 3,41 ppm (t, 2H, CHO <u>C</u> H <sub>2</sub> ), 1,05 ppm (m, 6H, CH( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	cis
l-1-b-5	CH₃	CH₃	4-CH₃	Н	CH <sub>2</sub>	C₃H <sub>7</sub>	i-C₃H <sub>7</sub>	76-85	cis

N.º de ejemplo	W	X	Y	Z	Α	В	R1	Pf, ºC	Isómero
I-1-b-6	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	4-CH₃	Н	CH₂	Δ_	i-C₃H <sub>7</sub>	aceite  *4,13 ppm (m, 1H, <u>CH</u> -O), 2,29 ppm (s, 3 H, Ar- <u>CH</u> <sub>3</sub> ), 1,04 ppm (m, 6H, CH( <u>CH</u> <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 0,56 ppm (m, 2H, <u>CH</u> -ciclopropilo)	cis
I-1-b-7	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	4-CH₃	Н	CH₂	Δ_	i-C₃H <sub>7</sub>	aceite  *4,16 ppm (m, 1H, <u>CH</u> -O), 2,29 ppm (s, 3 H, Ar- <u>CH</u> <sub>3</sub> ), 1,05 ppm (m, 6H, CH( <u>CH</u> <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 0,52 ppm (m, 2H, <u>CH</u> -ciclopropilo)	trans
I-1-b-8	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-CH₃	Н	CH₂	Δ_	i-C₃H <sub>7</sub>	105	cis
I-1-b-9	CH <sub>3</sub>	CH₃	4-CH <sub>3</sub>	Н	CH <sub>2</sub>	$\triangle$	i-C₃H <sub>7</sub>	142	trans
I-1-b-10	Н	CH₃	5-(4- Cl- Ph)	Н	CH <sub>2</sub>	Δ_	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	136	cis
l-1-b-11	Н	CH₃	5-(4- Cl- Ph)	Н	CH <sub>2</sub>	Δ_	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	154-156	trans
I-1-b-12	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	4-CH₃	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	OCH₃	i-C₃H <sub>7</sub>	aceite  *4,15 ppm (m, 1H, <u>CH-O</u> ), 3,43 ppm (d, 3H, O <u>CH</u> <sub>3</sub> ), 2,30 ppm (s, 3H, Ar- <u>CH</u> <sub>3</sub> ), 1,03 ppm (m, 6H, CH( <u>CH</u> <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	cis
I-1-b-13	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	4-CH₃	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	OCH₃	i-C₃H <sub>7</sub>	aceite  *4,18 ppm (m, 1 H, CH-O), 3,37 ppm (d, 3H, OCH <sub>3</sub> ), 2,29 ppm (s, 3H, Ar-CH <sub>3</sub> ), 1,05 ppm (m, 6H, CH( <u>CH</u> <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	trans
I-1-b-14	CH <sub>3</sub>	CH₃	4-CH₃	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	OCH₃	i-C₃H <sub>7</sub>	cera *6,82 ppm (s, 2H, Ar-H), 4,15 ppm (m, 1H, CH-O), 3,42 ppm (d, 3H, OCH <sub>3</sub> ), 1,00 ppm (m, 6H, CH( <u>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)</u>	cis
I-1-b-15	CH₃	CH₃	4-CH₃	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	OCH₃	i-C₃H <sub>7</sub>	cera  *6,84 ppm (s, 2H, Ar-H), 4,17 ppm (m, 1H, CH-O), 3,37 ppm (d, 3H, OCH <sub>3</sub> ), 1,01 ppm(m, 6H, CH( <u>CH</u> <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	trans
l-1-b-16	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	4-CH <sub>3</sub>	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	OCH₃	2-Cl-Ph	127-147	cis
* RMN- <sup>1</sup> H	(400 M	Hz, CD	Cl <sub>3</sub> ): des	plaza	amiento δ e	n ppm Ph = f	enilo		

## Ejemplo I-1-c-1

5

Se disuelven 0,077 g de acuerdo con el ejemplo I-1-a-5 (0,219 mmol) en 3 ml de diclorometano, se mezclan con 0,04 ml de trietilamina (1,2 eq), se agita durante 10 min a temperatura ambiente. Finalmente se añaden 0,02 ml de éster etílico del ácido clorofórmico (1,1 eq) y se agita a temperatura ambiente durante la noche. Tras extracción con disolución de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> al 4% se seca la fase orgánica, se concentra y se purifica mediante cromatografía en columna en gel de sílice (gradiente n-heptano/acetato de etilo 9:1 después acetato de etilo). Se obtienen 44 mg de producto como vidrio solidificado (rendimiento: 47% del teórico).

RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 3,32 (s, 3H, CH-OCH<sub>3</sub>), 3,76 (s, 3H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 4,05 (c, 2H, OCH<sub>2</sub>) ppm.

10 En analogía al ejemplo (I-1-c-1) se obtiene el ejemplo (I-1-c-2).

RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 3.32$  (s, 3H, CH-O**CH<sub>3</sub>**), 2,58 (m, 2H, Ar-<u>CH<sub>2</sub></u>), 4,07 (q, 2H, O<u>CH<sub>2</sub></u>) ppm.

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

N.º de ejemplo	W	Х	Υ	Z	Α	В	M	R¹	Pf, ºC	Isómero
I-1-c-3	CH₃	CH₃	4-CH₃	Н	CH <sub>2</sub>	Н	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	114-117	cis
I-1-c-4	CH <sub>3</sub>	CH₃	4-CH₃	Н	CH <sub>2</sub>	Н	0	C₂H₅	174-178	trans

N.º de	W	Х	Υ	Z	Α	В	М	R1	Pf, ºC	Isómero
ejemplo									,	
l-1-c-5	CH₃	Br	4-CH <sub>3</sub>	Н	CH₂	Н	0	C₂H₅	*7,24 y 6,99 ppm (en cada caso s, 1H, Ar- <u>H</u> ), 4,07 ppm (c, 2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -O), 4,00 ppm (m, 1H, <u>CH</u> -OCH <sub>3</sub> )	cis
I-1-c-6	CH₃	CI	4-CH <sub>3</sub>	Н	CH <sub>2</sub>	Н	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	119-123	cis
I-1-c-7	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH₃	4-Br	Н	CH₂	C₃H <sub>7</sub>	0	C₂H₅	*7,24 y 7,01 ppm (en cada caso s, 1H, Ar-H), 4,07 ppm (m, 3H, CH <sub>2</sub> -O y CH-OCH <sub>2</sub> ), 3,41 ppm (t, 2H, CH-OCH <sub>2</sub> )	cis
I-1-c-8	CH₃	CH₃	4-CH <sub>3</sub>	Н	CH₂	C₃H <sub>7</sub>	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	*6,86 ppm (s, 2H, Ar- <u>H</u> ), 4,08 ppm (m, 1H, <u>CH</u> -O), 4,01 ppm (q, 2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -O), 3,42 ppm (t, 2H, CH-O <u>CH</u> <sub>2</sub> )	cis
I-1-c-9	C₂H₅	Br	4-CH <sub>3</sub>	Н	CH₂	C₃H <sub>7</sub>	0	C₂H₅	aceite *7,24 y 7,01 ppm (en cada caso s, 1H, Ar- <u>H</u> ), 4,10 ppm (m, 3H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -O y CH-O <u>CH</u> <sub>2</sub> ) 3,37 ppm (t, 2H, CH-O <u>CH</u> <sub>2</sub> )	trans
I-1-c-10	CH <sub>3</sub>	CH₃	4-CH <sub>3</sub>	Н	CH <sub>2</sub>	C₃H <sub>7</sub>	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	126-129	trans
I-1-c-11	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	4-CH₃	Н	CH <sub>2</sub>	CH₃	0	C₂H₅	94-96	cis
I-1-c-12	C₂H₅	Br	4-CH <sub>3</sub>	Н	CH₂	CH₃	0	C₂H₅	aceite *7,28 y 7,01 ppm (en cada caso s, 1H, Ar- <u>H</u> ), 4,13 ppm (m, 1H, <u>CH-OCH<sub>2</sub></u> ), 4,07 (c, 2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -O), 3,45 ppm (t, 2H, CH-O <u>CH<sub>2</sub></u> )	trans
I-1-c-13	CH₃	CH₃	4-CH <sub>3</sub>	Н	CH₂	CH₃	0	C₂H₅	aceite *6,87 ppm (s, 2H, Ar-H), 4,13 ppm (m, 1H, <u>CH</u> -O), 4,01 ppm (c, 2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -O), 3,47 ppm (t, 2H, CH-O <u>CH</u> <sub>2</sub> )	cis
I-1-c-14	CH <sub>3</sub>	CH₃	4-CH₃	Н	CH <sub>2</sub>	CH₃	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	120-125	trans
	1	ı	1	·		1	1		I	1

N.º de ejemplo	W	X	Y	Z	Α	В	M	R1	Pf, ºC	Isómero
I-1-c-15	Н	CH <sub>3</sub>	5-(4- Cl- Ph)	Н	CH <sub>2</sub>	Н	0	C₂H₅	aceite viscoso **4,03 ppm (m, 3H, <u>CH</u> -OCH <sub>3</sub> , <u>CH</u> <sub>2</sub> -O), 2,32 (s, 3H, Ar- <u>CH</u> <sub>3</sub> )	cis
I-1-c-16	Н	CH <sub>3</sub>	5-(4- Cl- Ph)	Н	CH <sub>2</sub>	Н	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	167-171	trans
I-1-c-17	CH₃	CH₃	4-CH <sub>3</sub>	H	CH₂	C₂H₅	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	aceite *6,87 ppm (s, 2H, Ar- <u>H</u> ), 4,08 ppm (m, 1H, <u>CH</u> -O), 4,01 ppm (c, 2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -O), 3,37 ppm (t, 2H, CH-O <u>CH</u> <sub>2</sub> )	cis
I-1-c-18	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	4-CH₃	Η	CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	102-105	cis
I-1-c-19	CH <sub>3</sub>	CH₃	4-CH₃	Н	CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	110-113	trans
I-1-c-20	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	4-CH₃	H	CH₂	C₂H₅	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	aceite *7,24 y 7,01 ppm (en cada caso s, 1H, Ar- <u>H</u> ), 4,08 ppm (m, 3H, <u>CH</u> -O y <u>CH</u> <sub>2</sub> -O), 3,37 ppm (t, 2H, CH-O <u>CH</u> <sub>2</sub> )	trans
I-1-c-21	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	4-CH₃	Н	CH <sub>2</sub>	Δ_	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	127-129	cis
I-1-c-22	CH₃	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	Н	CH <sub>2</sub>	Δ_	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	113	cis
I-1-c-23	Н	CH₃	5-(4- Cl- Ph)	H	CH <sub>2</sub>	Δ_	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	espuma endurecida *4,15 ppm (m, 1H, <u>CH</u> -O), 4,01 ppm (c, 2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -O), 3,27 ppm (d, 2H, CH- <u>OCH</u> <sub>2</sub> ), 2,34 ppm (s, 3H, Ar- <u>CH</u> <sub>3</sub> )	cis
I-1-c-24	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	4-CH <sub>3</sub>	Н	CH₂	Δ_	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	aceite *4,15 ppm (m, 1H, <u>CH</u> -O), 4,05 ppm (c, 2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -O), 3,23 ppm (d, 2H, CH-O <u>CH</u> <sub>2</sub> ), 2,30 ppm (s, 3H, Ar- <u>CH</u> <sub>3</sub> )	trans
I-1-c-25	CH₃	CH₃	4-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub>	Δ_	0	C₂H₅	espuma endurecida *6,86 ppm (s, 2H, Ar- <u>H</u> ), 4,15 ppm (m, 1H, <u>CH</u> -O), 4,03 ppm (c, 2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -O), 3,23 ppm (d, 2H, CH-O <u>CH</u> <sub>2</sub> )	trans

N.º de ejemplo	W	X	Y	Z	Α	В	M	R1	Pf, ºC	Isómero
I-1-c-26	Н	CH₃	5-(4- Cl- Ph)	Н	CH <sub>2</sub>	Δ_	0	C₂H₅	espuma endurecida *4,18 ppm (m, 1H, <u>CH</u> -O), 4,01 ppm (c, 2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -O), 3,23 ppm (d, 2H, CH- <u>OCH</u> <sub>2</sub> ), 2,31 ppm (s, 3H, Ar- <u>CH</u> <sub>3</sub> )	trans
I-1-c-27	C₂H₅	Br	4-CH <sub>3</sub>	H	- (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	OCH₃	0	C₂H₅	aceite *4,16 ppm (m, 1H, <u>CH</u> -O), 4,05 ppm (c, 2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -O), 3,42 ppm (s, 3H, <u>OCH</u> <sub>3</sub> ), 2,30 ppm (s, 3H, Ar- <u>CH</u> <sub>3</sub> ),	cis
I-1-c-28	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	4-CH₃	H	- (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	OCH₃	0	C₂H₅	aceite *4,18 ppm (m, 1H, <u>CH</u> -O), 4,05 ppm (c, 2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -O), 3,38 ppm (s, 3H, <u>OCH</u> <sub>3</sub> ), 2,30 ppm (s, 3H, Ar-CH <sub>3</sub> ),	trans
I-1-c-29	CH₃	CH₃	4-CH <sub>3</sub>	Н	- (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	OCH₃	0	C₂H₅	espuma endurecida *6,85 ppm (s, 2H, Ar- <u>H</u> ), 4,15 ppm (m, 1H, <u>CH</u> -O), 4,01 ppm (c, 2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -O), 3,42 ppm (s, 3H, O <u>CH</u> <sub>3</sub> )	cis
I-1-c-30	CH₃	CH₃	4-CH <sub>3</sub>	Н	- (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	OCH₃	0	C₂H₅	aceite *6,86 ppm (s, 2H, Ar- <u>H</u> ), 4,17 ppm (m, 1H, <u>CH</u> -O), 4,01 ppm (c, 2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -O), 3,37 ppm (s, 3H, CH-O-CH <sub>3</sub>	trans
I-1-c-31	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	4-CH₃	H	- (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	OCH₃	0	CH <sub>2</sub> =CHC H <sub>2</sub>	aceite *4,48 ppm (d, 2H, $CH_2$ =CH- $\underline{CH_2}$ O), 4,16 ppm (m, 1H, $\underline{CH}$ -O), 3,42 ppm (d, 3H, O $\underline{CH_3}$ ), 2,30 ppm (s, 3H, Ar- $\underline{CH_3}$ ),	cis
I-1-c-32	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CI	4-Cl	Н	CH₂	Δ_	0	C₂H₅	aceite *7,29 y 7,18 ppm (en cada caso s, 1H, Ar- <u>H</u> ), 4,15 ppm (m, 1H, <u>CH</u> -O), 4,07 ppm (c, 2H, C(=O)O <u>CH</u> <sub>2</sub> ), 1,04 ppm (m, 1H, <u>CH</u> -ciclopropilo)	cis

## (continuación)

N.º de ejemplo	W	X	Y	Z	Α	В	М	R1	Pf, ºC	Isómero
I-1-c-33	C₂H₅	CI	4-CI	Н	CH₂	_	0	C₂H₅	aceite *7,29 y 7,18 ppm (en cada caso s, 1 H, Ar-H), 4,17 ppm (m, 1H, CH-O), 4,08 ppm (q, 2H, C(=O)OCH <sub>2</sub> ), 1,04 ppm (m, 1H, CH-ciclopropilo)	trans

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

#### Ejemplo I-1-d-1

Se disuelven 0,156 g del compuesto de acuerdo con el ejemplo I-1-a-21 en 10 ml de diclorometano y se añaden 0,06 ml de trietilamina. A esta disolución se añaden aún 0,032 ml de cloruro de ácido metansulfónico y se agitan durante 20 h a temperatura ambiente. A continuación se mezcla agitando con 5 ml de disolución de hidrogenocarbonato de sodio al 5 % durante 0,5 h, se separa la disolución orgánica, se seca con sulfato de sodio, se concentra en rotavapor y el residuo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna (gradiente n-heptano + acetato de etilo 9: 1 después acetato de etilo).

10 Rendimiento: 0,14 g (76 % del teórico)

RMN- $^{1}$ H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) :  $\delta$ = 4,16 ppm (m, 1H, <u>CH</u>-O), 2,62 ppm (s, 3H, SO<sub>2</sub><u>CH</u><sub>3</sub>), 2,32 ppm, (s, 3H, Ar-<u>CH</u><sub>3</sub>), 1,03 ppm (m, 1H, <u>CH</u>-ciclopropilo).

## Ejemplo I-1-f-1

20

Se disuelven 0,1 g del compuesto de acuerdo con el ejemplo I-1-a-21 en 7 ml de metanol libre de agua y se añaden 0,045 ml de disolución de metilato de sodio al 30 %. Tras 2 h se concentra la disolución en rotavapor, se somete a rotavapor aún 2 veces con en cada caso 5 ml de metanol libre de agua y se seca a alto vacío.

Rendimiento: 0,095 g (90 % del teórico)

RMN- $^{1}$ H (d<sub>6</sub>-DMSO, 400 MHz) :  $\delta$ = 5,01 ppm (m, 1H, <u>CH</u>-O), 2,21 ppm (s, 3H, Ar-<u>CH</u><sub>3</sub>), 0,45 y 0,16 ppm (en cada caso m, 2H, C<u>H</u>-ciclopropilo).

<sup>\*\*</sup> RMN- $^{1}$ H (300 MHz, CDCl3): desplazamiento  $\delta$  en ppm Ph = fenilo

## Ejemplo I-1-g-1

Se disuelven 0,158 g del compuesto de acuerdo con el ejemplo I-1-a-21 en 10 ml de cloroformo y se añaden 0,08 ml de diisopropiletilamina y 2 mg de DMAP. A esta disolución se añaden aún 0,048 ml de cloruro de ácido morfolin-N-carboxílico y se agitan durante 20 h a temperatura ambiente. A continuación se mezcla agitando con 5 ml de disolución de hidrogenocarbonato de sodio al 5 % durante 0,5 h, se separa la disolución orgánica, se seca con sulfato de sodio, se concentra en rotavapor y el residuo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna (gradiente n-heptano + acetato de etilo 9:1 después acetato de etilo). Rendimiento: 0,14 g (63 % del teórico)

RMN- $^{1}$ H (CDCl<sub>3</sub>,  $^{4}$ O0 MHz) : δ=4,14 ppm (m, 1H, <u>CH</u>-O), 36-31 ppm (varios multipletes, 10H, señales <u>CH</u><sub>2</sub>O y <u>CH</u><sub>2</sub>N), 2,32 ppm (s, 3H, Ar-<u>CH</u><sub>3</sub>).

#### Ejemplo II-1

5

10

15

20

Se disuelven 0,41 g de acuerdo con el ejemplo II-10 (1,23 mmol) en 15 ml de diclorometano. Se añaden 0,29 g de 1,8-bisdimetilaminonaftaleno (1,1 eq) y 0,20 g de tetrafluoroborato de trimetiloxonio (1,1 eq) y se deja agitar a temperatura ambiente. A continuación se añaden tras respectivamente 4 horas otra vez en cada caso 0,3 eq de tetrafluoroborato de trimetiloxonio y 1,8-bisdimetilaminonaftaleno y de nuevo se agita durante la noche. Se añaden a continuación 20 ml de ácido cítrico al 5 %, se agita durante 45 min, se separa la fase orgánica y se seca con sulfato de sodio y se purifica mediante cromatografía en gel de sílice (gradiente n-heptano/acetato de etilo 4:1 después acetato de etilo).

Se obțienen 0,27 g de producto (63 % de rendimiento del teórico). RMN- $^1$ H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 4,16 (c, 2H, CH-O<u>CH</u><sub>2</sub>), 3,93 (m, 1H, <u>CH</u>-OCH<sub>3</sub>), 3,56 (s, 2H, <u>CH</u><sub>2</sub>-Ar), 3,26 (s, 3H, O<u>CH</u><sub>3</sub>) ppm.

Ejemplo II-9

Ejemplo II-10

Se calientan 1,05 g de ácido mesitilenacético (5,89 mmol) con 6 ml de cloruro de tionilo y dos gotas de N,N-dimetilformamida a reflujo hasta ebullición. Tras finalizar el desarrollo de gases se concentra y se suspende en 20 ml de diclorometano (disolución 1). A una disolución de éster etílico del ácido 3-hidroxi-1-amino-ciclopentano-carboxílico (5,89 mmol) se añaden 1,25 g de trietilamina (2,1 eq) y se agitan durante 10 min. La disolución 1 se añade gota a gota en el intervalo de 20 min a temperatura ambiente. Se deja agitar durante la noche a temperatura ambiente. Se lava la mezcla de reacción con 15 ml de agua, se seca la fase orgánica con sulfato de sodio y se purifica mediante cromatografía en columna en gel de sílice (gradiente acetato de etilo/n-heptano 0: 100 después 100: 0). Se obtienen 0,95 g de isómero cis (rendimiento del 48 % del teórico) y 0,43 g de isómero trans (rendimiento del 22 % del teórico).

Isómero trans ejemplo II-10

RMN- $^{1}$ H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 4,38 (m, 1H, CHOH), 3,53 (s, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>) ppm

Isómero cis ejemplo II-9

RMN- $^{1}$ H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 4,21 ppm (m, 1H, <u>CH</u>OH), 3,60 (s, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>) ppm

#### Ejemplo II-34

15

20

25

5

10

Se disponen 1,87 g de ácido mesitilacético y 6,25 g de cloruro de tionilo y se mezclan con 2 gotas de dimetilformamida. A continuación se calienta hasta finalizar el desprendimiento de gases, se concentra y se disuelve en 25 ml de diclorometano (disolución 1). Se disuelven 2,49 del compuesto de acuerdo con el ejemplo (XIV-2) en 25 ml de diclorometano y se mezclan con 3,06 ml de trietilamina, a continuación se añade gota a gota en el intervalo de 30 min la disolución 1 y se agita durante la noche a temperatura ambiente. Se mezcla con disolución semiconcentrada de cloruro de sodio, se separan las fases, se concentra la fase orgánica, se seca con sulfato de sodio y se purifica mediante cromatografía en columna (gradiente acetato de etilo/heptano 5:95 después 70:30 acetato de etilo).

Rendimiento: 1,91 g (38 % del teórico).

RMN- $^{1}$ H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  =

6,89 ppm (d, 1H, Ar-H) 3,35 ppm (d, 3H, OCH<sub>3</sub>) 1,24 ppm (t, 3H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>O).

En analogía a los ejemplos (II-1), (II-9), (II-10) y (II-34) y de acuerdo con las indicaciones generales para la preparación se obtienen los siguientes compuestos de fórmula (II)

$$\begin{array}{c|c} B-A-O & X & Y \\ \hline & NH & X & Z \\ \hline & CO_2R^8 & W & W \end{array}$$
 (II)

30

Ī	N.º de ejemplo	W	Х	Y	Z	Α	В	R <sup>8</sup>	Pf, ºC	Isómero
	II-2	OCH₃	C₂H₅	4- Cl	Н	CH₂	Н	C₂H₅	*3,07 (s, 3H, CHO <u>CH</u> <sub>3</sub> ) 3,55 (s, 2H, Ar <u>CH</u> <sub>2</sub> -CO) 3,84 (m, 1H, C <u>H</u> -OCH <sub>3</sub> ) y s, 3H, Ar-O <u>CH</u> <sub>3</sub> ) 4,13 (c, 2H, O- <u>CH</u> <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )	cis

N.º de ejemplo	W	Х	Υ	Z	Α	В	R⁵	Pf, <sup>º</sup> C	Isómero
II-3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-	Н	CH <sub>2</sub>	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	aceite	cis
			CH₃					*3,01 (s, 3H, CHO <u>CH</u> <sub>3</sub> ) 3,52 (s, 2H, Ar- <u>CH</u> <sub>2</sub> -CO) 3,81 (m, 1H, <u>CH</u> -OCH <sub>3</sub> ) 4,16 (q, 2H, O- <u>CH</u> <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )	
II-4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	4-	Н	CH <sub>2</sub>	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	aceite	cis
			CH₃					*3,05 (m, 3H, CHO <sub>CH3</sub> ) 3,76 (s, 2H, Ar-CH <sub>2</sub> -CO) 3,84, (m, 1 H, C <u>H</u> OCH <sub>3</sub> ) 4,16 (c, 2H, O- <u>CH</u> <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )	
II-5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	4- CU	Н	CH₂	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	aceite	trans
			CH₃					*3,29 (s, 3H, CHO <u>CH</u> <sub>3</sub> ) 3,75 (s, 2H, Ar-CH <sub>2</sub> -CO) 4,03, (m, 1 H, C <u>H</u> -OCH <sub>3</sub> ) 4,16 (q, 1H, O- <u>CH</u> <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )	
II-6	OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Cl	Н	CH <sub>2</sub>	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	aceite	trans
								se hizo reaccionar sin caracterización posterior para el ejemplo número I-1-a-4	
II-7	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	4- CU	Н	CH <sub>2</sub>	CH₃	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	aceite	cis
			CH₃					*3,29 (m, 2H, CHO <u>CH</u> <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ) 3,76 (s, 2H, Ar- <u>CH</u> <sub>2</sub> -CO) 3,95, (m, 1H, C <u>H</u> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) 4,15 (c, 2H, O- <u>CH</u> <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )	
II-8	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	4-	Н	CH <sub>2</sub>	CH₃	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	aceite	trans
			CH₃					*3,43 (m, 2H, CHO <u>CH</u> <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ) 3,75 (s, 2H, Ar- <u>CH</u> <sub>2</sub> -CO) 4,14 (m, 2H + 1H, C <u>H</u> -OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) y O- <u>CH</u> <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )	
II-9	CH₃	CH₃	4- CH <sub>3</sub>	Н	-	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	véase instrucciones	cis
II-10	CH₃	CH <sub>3</sub>	4- CH <sub>3</sub>	Н	-	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	véase instrucciones	trans
II-11	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	4-	Н	-	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	aceite	cis
			CH₃					*3,80 (s, 2H, Ar-CH <sub>2</sub> -CO) 4,36 (m, 1H CHOH)	
II-12	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	4-	Н	-	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	aceite	trans
			CH₃					*3,76 (s, 2H, Ar-CH <sub>2</sub> CO) 4,43 (m, 1H CHOH)	
II-13	OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Cl	Н	-	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	aceite	cis
								*3,60 (s, 2H, Ar- <u>CH</u> <sub>2</sub> -CO)4,34 (m, 1H CHOH)	
II-14	OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Cl	Н	-	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	aceite *3,55 (s, 2H, Ar-CH <sub>2</sub> -CO) 4,43 (m, 1 H CHOH)	trans

N.º de	W	X	Υ	Z	Α	В	R <sup>8</sup>	Pf, ºC	Isómero
ejemplo								,	
II-15	CH <sub>3</sub>	CH₃	4- CH₃	Н	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	aceite	cis
			01.13					*6,86 ppm (en cada caso s, 1H, Ar- $\underline{H}$ ), 1,25 y 0,99 ppm (en cada caso t, 3H, $\underline{CH}_3$ - $\underline{CH}_2$ O)	
II-16	CH₃	CH <sub>3</sub>	4- CH₃	Н	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	aceite	trans
			Ol 13					*6,86 ppm (en cada caso s, 1H, Ar- $\underline{H}$ ), 1,24 y 1,15 ppm (en cada caso t, 3H, $\underline{CH}_3$ - $\underline{CH}_2$ O)	
II-17	CH <sub>3</sub>	Br	4- CH <sub>3</sub>	Н	-	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	aceite	cis
			Orig					*7,28 y 6,99 ppm (en cada caso s, 1H, Ar- <u>H</u> ), 4,36 ppm (m, 1H, <u>CH</u> -O), 4,15 ppm (m, 2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -O)	
II-18	CH <sub>3</sub>	Br	4-	Н	-	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	aceite	trans
			CH₃					*7,28 y 6,99 ppm (en cada caso s, 1H, Ar- <u>H</u> ), 4,44 ppm (m, 1H, <u>CH</u> -O), 4,16 ppm (m, 2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -O)	
II-19	CH₃	Br	4-	Н	CH <sub>2</sub>	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	aceite	cis
			CH₃					*7,24 y 6,99 ppm (en cada caso s, 1H, Ar- <u>H</u> ), 4,16 ppm (m, 2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -O), 3,84 ppm (m, 1H, <u>CH</u> -OCH <sub>3</sub> )	
II-20	CH₃	Cl	4- CH₃	Н	-	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	aceite *7,13 y 6,96 ppm (en cada caso s, 1H, Ar- <u>H</u> ), 4,35 ppm (m, 1H, <u>CH</u> -O), 4,16 ppm (m, 2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -O)	cis
II-21	CH <sub>3</sub>	CI	4-	Н	-	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	espuma endurecida	trans
			CH₃					*7,13 y 6,96 ppm (en cada caso s, 1 H, Ar- <u>H</u> ), 4,45 ppm (m, 1H, <u>CH</u> <sub>2</sub> - O), 4,16 ppm (m, 2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -O)	
II-22	CH <sub>3</sub>	CI	4- CH₃	Н	CH <sub>2</sub>	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	95-99	cis
II-23	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-	Н	CH <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	aceite	mezcla
			CH₃					*6,91 y 6,88 ppm (en cada caso s, suma 2H, Ar- <u>H</u> ), 4,16 ppm (m, 2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -O), 4,00 y 3,92 ppm (en cada caso m, suma 1H, <u>CH</u> -O)	cis/trans
II-24	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	4- CH₃	Н	CH <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	aceite	mezcla cis/trans
			ОП3					*7,30 y 7,27 ppm (en cada caso s, suma 1H, Ar- $\underline{H}$ ), 7,00 y 6,99 ppm (en cada caso s, suma 1H, AR- $\underline{H}$ ), 4,16 ppm (m, 2H, $\underline{CH_2}$ -O), 4,08 y 3,95 ppm (en cada caso m, suma 1 H, $\underline{CH}$ -O)	CIS/II at IS

N.º de	W	X	Υ	Z	Α	В	R <sup>8</sup>	Pf, ºC	Isómero
ejemplo II-25	Н	CH <sub>3</sub>	5-(4-	Н	-	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	espuma endurecida	trans
11 23		0113	CI- Ph)				02115	**4,43 ppm (m, 1 H, <u>CH</u> -CO) 4,16 (m, 2H <u>CH</u> <sub>2</sub> -O), 2,34 (s, 3H, Ar- <u>CH</u> <sub>3</sub> )	truns
II-26	Н	CH <sub>3</sub>	5-(4- Cl-	Н	-	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	espuma endurecida	cis
			Ph)					**4,37 ppm (m, 1 H, <u>CH</u> -CO) 4,16 (m, 2H <u>CH</u> <sub>2</sub> -O), 2,34 (s, 3H, Ar- <u>CH</u> <sub>3</sub> )	
II-27	Н	CH <sub>3</sub>	5-(4- Cl-	Н	CH <sub>2</sub>	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	espuma endurecida	trans
			Ph)					**4,16 (m, 2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -O) 4,03 ppm (m, 1H <u>CH</u> -O), 2,36 (s, 3H, Ar- <u>CH</u> <sub>3</sub> )	
II-28	Н	CH <sub>3</sub>	5-(4- Cl-	Н	CH <sub>2</sub>	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	aceite	cis
			Ph)					**4,16 (m, 2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -O) 3,82 ppm (m, 1H <u>CH</u> -O), 2,37 (s, 3H, Ar- <u>CH</u> <sub>3</sub> )	
II-29	CH₃	CH <sub>3</sub>	4- CH <sub>3</sub>	Н	CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	aceite	mezcla cis/trans
			On <sub>3</sub>					*6,91 y 6,88 ppm (en cada caso s, suma 2H, Ar- <u>H</u> ), 4,16 ppm (m, 2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -O), 4,01 y 3,90 ppm (en cada caso m, suma 1H, <u>CH</u> -O)	CIS/II diis
II-30	C₂H₅	Br	4- CH₃	Н	CH₂	C₂H₅	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	*7,30 y 7,27 ppm (en cada caso s, suma 1H, Ar- <u>H</u> ), 7,00 y 6,99 ppm (en cada caso s, suma 1H, AR- <u>H</u> ), 4,16 ppm (m, 2H, CH <sub>2</sub> -O), 4,09 y 3,93 ppm (en cada caso m, suma	mezcla cis/trans
								1H, <u>CH</u> -O)	
II-31	CH₃	CH <sub>3</sub>	4- CH₃	Н	CH <sub>2</sub>	Δ_	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	aceite	mezcla cis/trans
			OI 13					*6,88 ppm (d, 1H, Ar- <u>H</u> ), 1,25 ppm (t, 3H, <u>CH</u> <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> O), 0,51 ppm (m, 2H, <u>CH</u> (ciclopropilo)	CIS/II di IS
II-32	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	4- CH₃	Н	CH <sub>2</sub>	Δ_	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	aceite	mezcla cis/trans
			Orig					*2,30 ppm (d, 2H, Ar- $C\underline{H}_3$ ), 1,25 ppm (m, 6H, $\underline{CH}_3$ - $CH_2$ O) y Ar- $CH_2$ - $CH_3$ ), 0,49 ppm (m, 2H, $\underline{CH}$ (Ciclopropilo)	CIS/ITATIS
II-33	Н	CH <sub>3</sub>	5-(4- Cl-	Н	CH <sub>2</sub>	Δ_	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	aceite	mezcla cis/trans
			Ph)					*2,35 ppm (d, 2H, Ar- <u>CH</u> <sub>3</sub> ), 1,25 ppm (m, 3H, <u>CH</u> <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> O) 0,50 y 0,40 ppm (en cada caso m, juntos 2H, <u>CH</u> (ciclopropilo))	GIS/II di IS

## (continuación)

N.º de ejemplo	W	Х	Y	Z	Α	В	R <sup>8</sup>	Pf, ºC	Isómero
II-34	CH₃	CH₃	4- CH₃	Н	- (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	aceite  *6,89 ppm (d, 1H, Ar- <u>H</u> ), 3,35 ppm (d, 3H, O <u>CH</u> <sub>3</sub> ), 1,24 ppm (t, 3H, <u>CH</u> <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> O)	mezcla cis/trans
II-35	C₂H₅	Br	4- CH₃	Н	- (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	OCH₃	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	aceite  **3,37 ppm (s, 3H, O <u>CH<sub>3</sub></u> ), 2,30 ppm (d, 3H, Ar- <u>CH<sub>3</sub></u> ), 1,24 ppm (m, 6H, <u>CH<sub>3</sub></u> -CH <sub>2</sub> O y Ar-CH <sub>2</sub> <u>CH<sub>3</sub></u> )	mezcla cis/trans
II-36	CH₃	CH₃	4-Br	Н	-	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	cera *4,41 ppm (m, 1H, CH-OH), 4,18 ppm (m, 2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -O), 3,52 (s, 2H, Ar-CH <sub>2</sub> )	trans
II-37	CH₃	CH₃	4-Br	Н	-	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	cera *4,37 ppm (m, 1H, CH-OH), 4,15 ppm (m, 2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -O)	cis

\* RMN-1H (400 MHz, CDCl3): desplazamiento δ en ppm

#### Éster etílico del ácido 3-hidroxi-1-amino-1-ciclopentanocarboxílico

De manera análoga al documento WO 02/46128

- Se suspenden 9,188 g de hidruro de sodio (al 60 %, 2,2 eq) en 400 ml de tetrahidrofurano anhidro y se añaden gota a gota 27,914 g del éster etílico de N-(difenilmetilen-glicina (1 e.q.) disueltos en 100 ml de tetrahidrofurano en el intervalo de 30 min. Se deja agitar posteriormente durante 30 min y se añade entonces dibromuro A\* disuelto en 100 ml de tetrahidrofurano en el intervalo de 30 min. Se agita en primer lugar durante 4 h a reflujo y a continuación durante la noche a temperatura ambiente.
- A continuación se mezcla la disolución con 0,6 l de agua y 1,2 l de ácido acético y se deja agitar durante 8 h a 55 °C de temperatura interna. Tras dejar reposar durante la noche se concentra la mezcla de reacción, se mezcla con 0,6 l de agua, se ajusta con hidrogenocarbonato de sodio a pH = 7 y se concentra de nuevo. El residuo obtenido se mezcla tres veces con en cada caso 0,4 l de diclorometano y se secan las fases orgánicas combinadas con sulfato de sodio. Se obtienen 9,8 g de producto como aceite espeso. (54,2 % de rendimiento del teórico)
- 15 RMN-¹H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) : δ = 4,20 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4,35 y 4,50 (en cada caso m, juntos 1H, CH-OH) ppm. \* <u>Dibromuro A</u> = 1,4-dibromo-2-(2'-tetrahidropiranil)-oxi-butano

<sup>\*\*</sup> RMN- $^{1}$ H (300 MHz, CDCl3): desplazamiento  $\delta$  en ppm Ph = fenilo

## Éster etílico del ácido 3-metoxi-1-amino-1-ciclopentanocarboxílico (XIV-1)

De manera análoga a A. Börner *et. al*, Chem.Ber. 128, 767 (1995) Ma, Dawei *et.al.*, TetrahedronAssymetry 8, 825 (1997)

- Se suspenden 0,637 g de hidruro de sodio (al 60 %, 2,2 eq) en 20 ml de tetrahidrofurano libre de agua y se añade gota a gotan 1,935 g del éster etílico de N-(difenilmetilen-glicina (1 e.q.) disueltos en 100 ml de tetrahidrofurano en el intervalo de 30 min. Se deja agitar posteriormente durante 30 min y se añade entonces <u>bismesilato A\*</u> disuelto en 10 ml de tetrahidrofurano en el intervalo de 30 min. Se agita en primer lugar durante 4 h a reflujo y a continuación durante la noche a temperatura ambiente.
- A continuación se mezcla la disolución con 40 ml de agua y 80 ml de ácido acético y se deja agitar durante 8 h a 55 

  C de temperatura interna. Tras dejar reposar durante la noche se concentra la mezcla de reacción, se mezcla con 50 ml de agua, se ajusta con hidrogenocarbonato de sodio a pH = 7 y se concentra de nuevo. El residuo obtenido se mezcla tres veces con en cada caso 0,1 l de diclorometano y se secan las fases orgánicas combinadas con sulfato de sodio. Se obtienen 0,75 g de producto como aceite espeso. (52,7 % de rendimiento del teórico).
- \* Bismesilato A = bismesilato de 2-metoxi-1,4-butanodiol

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

$$\mathsf{B}\mathsf{-}\mathsf{A}\mathsf{-}\mathsf{O} \underbrace{\hspace{1cm} \mathsf{CO_2}\mathsf{R}^8}_{\mathsf{NH_2}}$$

N.º de ejemplo	Α	В	R <sup>8</sup>	Pf, ºC	Isómero
XIV-2	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	aceite posteriormente se hizo reaccionar directamente	mezcla cis/trans
XIV-3	CH <sub>2</sub>	Δ_	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	aceite 0,52 (m, 1H, <u>CH</u> -ciclopropilo, 1,28 ppm (m, 3H, OCH <sub>2</sub> - <u>CH<sub>3</sub>),</u> 3,24 ppm (m, 2H, O- <u>CH<sub>2</sub></u> -ciclopropilo)	
XIV-4	CH <sub>2</sub>	CH₃	C₂H₅	aceite posteriormente se hizo reaccionar directamente	
XIV-5	CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	aceite 4,18 ppm (m, 2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -O), 4,18 y 4,01 ppm (en cada caso m, suma 1H, <u>CH</u> -O), 3,39 ppm (m, 2H, O <u>CH</u> <sub>2</sub> )	mezcla cis/trans
XIV-6	CH <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C₂H₅	aceite 4,18 ppm (m, 2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -O), 4,18 y 4,01 ppm (en cada caso m, suma 1H, <u>CH</u> -O), 3,39 ppm (m, 2H, <u>OCH</u> <sub>2</sub> )	mezcla cis/trans

20

## Ejemplos de aplicación

#### Ejemplo 1

5

15

20

30

35

45

### Prueba de *Phaedon* (tratamiento de pulverización PHAECO)

Disolvente: 78 partes en peso de acetona

1,5 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 0,5 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

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

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

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

En esta prueba muestra por ejemplo el siguiente compuesto de los ejemplos de preparación una acción de ≥ 80 % con una cantidad de aplicación de 500 g/ha: I-1-a-1, I-1-a-2, I-1-a-6, I-1-a-9, I-1-a-10, I-1-a-13, I-1-a-16, I-1-a-17, I-1-a-18, I-1-b-5, I-1-c-4, I-1-c-5, I-1-c-6, I-1-c-10, I-1-c-13, I-1-c-14, I-1-c-15, I-1-c-16, I-1-c-17, I-1-c-20.

#### Ejemplo 2

### Prueba de Myzus (tratamiento de pulverización MYZUPE)

Disolvente: 78 partes en peso de acetona

1,5 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 0,5 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

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

Hojas de col china (*Brassica pekinensis*) infestadas por todos los estadios del pulgón verde del melocotonero (*Myzus persicae*) se pulverizan con una preparación de principio activo de la concentración deseada.

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

En esta prueba muestran por ejemplo los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación una acción de  $\geq$  80 % con una cantidad de aplicación de 500 g/ha: l-1-a-1, l-1-a-2, l-1-a-3, l-1-a-6, l-1-a-7, l-1-a-9, l-1-a-10, l-1-a-11, l-1-a-12, l-1-a-13, l-1-a-15, l-1-a-16, l-1-a-17, l-1-a-18, l-1-a-19, l-1-a-21, 1-1-a-22, l-1-a-24, l-1-a-25, l-1-a-26, l-1-b-1, l-1-b-2, l-1-b-5, l-1-c-2, l-1-c-3, l-1-c-4, l-1-c-5, l-1-c-6, l-1-c-8, l-1-c-14, l-1-c-15, l-1-c-16, l-1-c-17, l-1-c-19, l-1-c-20, l-1-c-23, l-1-c-24, l-1-c-25, l-1-c-26, l-1-c-27, l-1-c-28, l-1-c-29.

#### Ejemplo 3

## Prueba de Spodoptera frugiperda (tratamiento de pulverización SPODFR)

Disolvente: 78 partes en peso de acetona

1,5 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 0,5 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

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

Se pulverizan hojas de maíz (*Zea mays*) con una preparación de principio activo de la concentración deseada y tras el secado se ocupan con orugas cogolleras (*Spodoptera frugiperda*).

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

En esta prueba muestran por ejemplo los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación una acción de ≥ 80

% con una cantidad de aplicación de 500 g/ha: I-1-a-1, I-1-a-10, I-1-a-11, I-1-a-16, I-1-a-25, I-1-a-26, I-1-b-5, I-1-c-6, I-1-c-15, I-1-c-16, I-1-c-20.

#### Ejemplo 4

5

15

#### Prueba de *Tetranychus*, resistente a OP (tratamiento de pulverización TETRUR)

Disolvente: 7 partes en peso de dimetilformamida Emulsionante: 2 partes en peso de alguilarilpoliglicoléter

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

Hojas de judías (*Phaseolus vulgaris*) infestadas por todos los estadios de la araña roja común (*Tetranychus urticae*) se sumergen en una preparación de principio activo de la concentración deseada.

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

En esta prueba muestran por ejemplo los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación una acción de ≥ 80 % con una cantidad de aplicación de 100 g/ha: I-1-a-10 I-1-a-21, I-1-a-22, I-1-a-24, I-1-a-25, I-1-a-26, I-1-b-1, I-1-b-4, I-1-b-5, I-1-c-3, I-1-c-4, I-1-c-5, I-1-c-13, I-1-c-14, I-1-c-15, I-1-c-16, 1-1-c-20, I-1-c-21, I-1-c-22, I-1-c-23, I-1-c-24, I-1-c-25, I-1-c-26, I-1-c-27, I-1-c-28, I-1-c-29.

#### Ejemplo 5

#### Acción herbicida en la preemergencia

- Se colocan semillas de plantas de cultivo o malas hierbas monocotiledóneas o dicotiledóneas en recipientes de fibra de madera en tierra arcillosa arenosa y se cubre con tierra. Los compuestos de prueba formulados en forma de polvos humectables (PH) o como concentrados de emulsiones (CE) se aplican entonces como suspensión acuosa con una cantidad de aplicación de agua de 800 l/ha calculados con la adición del 0,2 % de agente humectante sobre la superficie de la tierra cubierta.
- Tras el tratamiento se colocan los recipientes en el invernadero y se mantienen en buenas condiciones de crecimiento para las plantas de prueba. La estimación visual del daño en las plantas de ensayo se realiza tras un tiempo de ensayo de 3 semanas en comparación con los controles no tratados (acción herbicida en porcentaje (%): 100% de acción = las plantas están muertas, el 0% de acción = como las plantas control)..
- Los siguientes compuestos muestran en la preemergencia con 320 g/ha a.i. frente a *Lolium multiflorum* y *Setaria* 30 *viridis* una acción de ≥ 80%: I-1-a-2, I-1-a-8.

Los siguientes compuestos muestran en la preemergencia con 320 g/ha a.i. frente a *Lolium multiflorum* y *Echinohcloa crusgali* una acción de  $\geq$  80%: I-I-a-2, I-1-a-5, I-1-a-6, I-1-a-7, I-1-a-10, I-1-a-11, I-1-a-12, I-1-a-19, I-1-a-20, I-1-b-2, I-1-b-3, I-1-b-4, I-1-c-1, I-1-c-2, I-1-c-3, I-1-c-7, I-1-c-9, I-1-c-10, I-1-c-11, I-1-c-15, I-1-c-16, I-1-c-18, I-1-c-20.

### 35 Acción herbicida en la postemergencia

Se colocan semillas de plantas de cultivo o malas hierbas monocotiledóneas o dicotiledóneas en recipientes de fibra de madera en tierra arcillosa arenosa, se cubren con tierra y se ponen en el invernadero en buenas condiciones de crecimiento. De 2 a 3 semanas tras la siembra se tratan las plantas de ensayo en el estadio de una hoja. Los compuestos de prueba formulados en forma de polvos humectables (PH) o como concentrados de emulsiones (CE) se pulverizan entonces como suspensión acuosa con una cantidad de aplicación de agua de 800 l/ha calculados con la adición del 0,2% de agente humectante sobre las partes verdes de las plantas. Tras un tiempo de espera de aproximadamente 3 semanas de las plantas de ensayo en el invernadero en condiciones de crecimiento óptimas se estima la acción de los preparados visualmente en comparación con los controles tratados (acción herbicida en porcentaje (%):100% de acción = las plantas están muertas, el 0% de acción = como las plantas control).

45 Los siguientes compuestos muestran en la postemergencia con 320 g/ha a.i. frente a *Avena fatua, Lolium multiflorum* y *Setaria viridis* y *Echinochloa crus-galli* una acción de ≥ 80 %: I-1-a-2, I-1-a-3, I-1-a-7, I-1-a-8, I-1-a-12, I-1-a-20, I-1-b-2, I-1-b-3, I-1-c-1, I-1-c-2, I-1-c-11, I-1-c-20.

#### Ejemplo 6

40

Acción herbicida en la postemergencia

50 Se colocan semillas de plantas de cultivo o malas hierbas monocotiledóneas o dicotiledóneas en recipientes de fibra

de madera o en recipientes de plástico en tierra arcillosa arenosa, se cubren con tierra y se ponen en el invernadero, durante el periodo de vegetación también al aire libre fuera del invernadero, en buenas condiciones de crecimiento. Se tratan las plantas de ensayo 2 - 3 semanas tras la siembra en el estadio de una a tres hojas. Los compuestos de prueba formulados como polvo de pulverización (PH) o líquido (CE) se pulverizan en distintas dosificaciones con una cantidad de aplicación de agua de 300 l/ha calculados con la adición de agente humectante (del 0,2% al 0,3%) sobre las plantas y las superficie del suelo. De 3 a 4 semanas tras el tratamiento de las plantas de ensayo se estima la acción de los preparados visualmente en comparación con los controles no tratados (acción herbicida en porcentaje (%):100% de acción = las plantas están muertas, el 0% de acción = como las plantas control).

Uso de sustancias protectoras

5

- 10 Si debe someterse a prueba adicionalmente si las sustancias protectoras pueden mejorar la compatibilidad con plantas de las sustancias de prueba en caso de plantas de cultivo, se usan las siguientes posibilidades para la aplicación de la sustancia protectora:
  - las semillas de las plantas de cultivo se tratan antes de la siembra con la sustancia protectora (dato de la cantidad de sustancia protectora en porcentaje con respecto al peso de la semilla)
- 15 las plantas de cultivo se pulverizan antes de la aplicación de las sustancias de prueba con la sustancia protectora con una determinada cantidad de aplicación por hectárea (habitualmente 1 día antes de la aplicación de las sustancias de prueba)
  - la sustancia protectora se aplica junto con la sustancia de prueba como mezcla en tanque (dato de la cantidad de sustancia protectora en g/ha o como proporción con respecto al herbicida).
- Mediante comparación de la acción de las sustancias de prueba sobre plantas de cultivo que se trataron sin y con sustancias protectoras puede evaluarse la acción de la sustancia protectora.

#### Ensayos en recipientes con cereales al aire libre ("jaula para pájaros")

#### Mefenpir 1 día antes de la aplicación de herbicida

	Cantidad de aplicación g ai/ha	Cebada de verano observada tras 28 d (%)
Ejemplo (I-1-c-2)	50	90
	25	65
Ejemplo (I-1-c -2) + Mefenpir	50 + 100	30
	25 + 100	15
	Cantidad de aplicación g ai/ha	Trigo de verano observado tras 10 d (%)
Ejemplo (I-1-a-4)	50	40
	25	25
Ejemplo (I-1-a-4) + Mefenpir	50 + 100	20
	25 + 100	10
	Cantidad de aplicación g ai/ha	Trigo de verano observado tras 28 d (%)
Ejemplo (I-1-a-3)	50	70
	25	40
Ejemplo (I-1-a-3) + Mefenpir	50 + 100	30
	25+100	20

## 25 Ensayos en recipientes con cereales en el invernadero y al aire libre ("jaula para pájaros")

Mefenpir 1 día antes de la aplicación de herbicida

		28 Días tras la aplicación					
	Cantidad de aplicación g ai/ha	Cebada de verano observada (%)	Trigo de verano observado (%)				
	100	95	75				
Ejemplo (I-I-a-2)	50	70	70				
	25	50	40				
	100 + 100	50	30				
Ejemplo (I-1-a-2) +Mefenpir	50 + 100	40	25				
+ivieteripii	25 + 100	30	20				
	l		10 Días tras la aplicación				
		Cantidad de aplicación g ai/ha	Cebada de verano observada (%)				
Ejemplo (I-1-a-3)		50	70				
		25	70				
		12,5	60				
		6,25	20				
Ejemplo (I-1-a-3) +M	lefenpir	50 + 100	40				
		25 + 100	10				
		12,5 + 100	5				
		6,25 + 100	0				
		<u> </u>	28 Días tras la aplicación				
		Cantidad de aplicación g ai/ha	Trigo de verano observado (%)				
Ejemplo (I-1-c-2)		50	70				
		25	50				
		12,5	30				
		6,25	20				
Ejemplo (I-1-c-2) +M	lefenpir	50 + 100	20				
		25 + 100	15				
		12,5 + 100	10				
		6,25 + 100	10				
	Cantidad de aplicación g ai/ha	Cebada de verano observada (%)	Trigo de verano observado (%)				
Ejemplo (I-1-a-5)	25	85					
	12,5	70	80				
	6,25	30	70				
	3,125		30				
Ejemplo (I-1-a-5)	25 + 100	60					
+Mefenpir							
ı	12,5 + 100	30	60				
	12,5 + 100 6,25 + 100	30 10	60 15				
	6,25 + 100		15				
	6,25 + 100 3,125 + 100 Cantidad de aplicación g ai/ha		15 0 10 Días tras la aplicación Trigo de verano observado (%)				
Ejemplo (I-1-a-7)	6,25 + 100 3,125 + 100 Cantidad de	10  Cebada de verano observada	15 0 10 Días tras la aplicación Trigo de verano observado				
Ejemplo (I-1-a-7)	6,25 + 100 3,125 + 100 Cantidad de aplicación g ai/ha	10  Cebada de verano observada (%)	15 0 10 Días tras la aplicación Trigo de verano observado (%)				
Ejemplo (I-1-a-7)	6,25 + 100 3,125 + 100 Cantidad de aplicación g ai/ha 100	Cebada de verano observada (%)	15 0 10 Días tras la aplicación Trigo de verano observado (%) 50				
Ejemplo (I-1-a-7)	6,25 + 100 3,125 + 100 Cantidad de aplicación g ai/ha 100 50	Cebada de verano observada (%) 60 60	15 0 10 Días tras la aplicación Trigo de verano observado (%) 50 50				
	6,25 + 100 3,125 + 100 Cantidad de aplicación g ai/ha 100 50 25	Cebada de verano observada (%) 60 60 40	15 0 10 Días tras la aplicación Trigo de verano observado (%) 50 50 40				

#### Ejemplo 7

Prueba de Heliothis virescens – tratamiento de plantas transgénicas

Disolvente: 7 partes en peso de acetona

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

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

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

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

#### Ejemplo 8

10

15

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

Insecto de prueba: Diabrotica balteata - larvas en el suelo

Disolvente: 7 partes en peso de acetona

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

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

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

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

#### REIVINDICACIONES

#### 1. Compuestos de fórmula (I)

en la que

5

10

20

25

30

35

W representa hidrógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, halógeno, alcoxilo, haloalquilo, haloalcoxilo o ciano, X representa halógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxilo, alcoxi-alcoxilo, haloalquilo, haloalcoxilo o ciano, Y en representa hidrógeno, halógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxilo, ciano, haloalquilo, haloalcoxilo, representa fenilo o hetarilo respectivamente eventualmente sustituido,

Z representa hidrógeno, halógeno, alquilo, haloalquilo, ciano, alcoxi o haloalcoxilo,

A representa un grupo alcanodiílo eventualmente sustituido o representa cicloalquilo eventualmente sustituido y/o eventualmente interrumpido con un heteroátomo,

B representa hidrógeno o alquilo, alquenilo, alcoxilo, alcoxilo, fenilo, hetarilo respectivamente eventualmente sustituido o representa cicloalquilo eventualmente sustituido y/o eventualmente interrumpido con heteroátomos y/o C=O,

o A representa un enlace y B representa hidrógeno,

D representa NH u oxígeno,

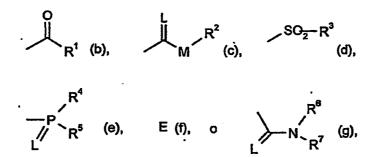
Q¹ representa hidrógeno, representa alquilo, alcoxilo, alcoxi-alquilo o alquiltioalquilo respectivamente eventualmente sustituido, representa cicloalquilo eventualmente sustituido, en el que eventualmente un grupo metileno está sustituido por heteroátomos o representa fenilo eventualmente sustituido, hetarilo, fenilalquilo o hetarilalquilo,

Q<sup>2</sup> representa hidrógeno o alquilo,

Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup> junto con el carbono al que están unidos representan un anillo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> eventualmente sustituido, que puede estar interrumpido eventualmente con un heteroátomo, o

Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos representan un anillo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> eventualmente sustituido, que puede estar interrumpido eventualmente con un heteroátomo, o

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



en los que

B representa un ion metálico o un ion amonio,

L representa oxígeno o azufre,

M representa oxígeno o azufre,

R¹ representa alquilo, alquenilo, alcoxialquilo, alquiltioalquilo o polialcoxialquilo respectivamente eventualmente sustituido con halógeno o ciano o representa cicloalquilo o heterociclilo respectivamente eventualmente sustituido con halógeno, alquilo o alcoxilo o representa fenilo, fenilalquilo, hetarilo, fenoxialquilo o hetariloxialquilo respectivamente eventualmente sustituido

R² representa alquilo, alquenilo, alcoxialquilo o polialcoxialquilo respectivamente eventualmente sustituido con halógeno o ciano o representa cicloalquilo, fenilo o bencilo respectivamente eventualmente sustituido, R³, R⁴ y R⁵ independientemente entre sí representan alquilo, alcoxilo, alquilamino, dialquilamino, alquiltio, alqueniltio o cicloalquiltio respectivamente eventualmente sustituido con halógeno o representan fenilo,

bencilo, fenoxilo o feniltio respectivamente eventualmente sustituido,

R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> independientemente entre sí representan hidrógeno, representan alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alcoxilo, alcoxialquilo respectivamente eventualmente sustituido con halógeno o ciano, representan fenilo o bencilo respectivamente eventualmente sustituido o junto con el átomo de N al que están unidos forman un ciclo que contiene eventualmente oxígeno o azufre y eventualmente sustituido.

#### 2. Compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, en la que

W representa hidrógeno alquilo  $C_1$ - $C_6$ , alquenilo  $C_2$ - $C_6$ , alquinilo  $C_2$ - $C_6$ , halógeno, alcoxilo  $C_1$ - $C_6$ , haloalquilo  $C_1$ - $C_4$ , haloalcoxilo  $C_1$ - $C_4$  o ciano.

X representa halógeno, alquilo  $C_1$ - $C_6$ , alquenilo  $C_2$ - $C_6$ , alquinilo  $C_2$ - $C_6$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_6$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_6$ , haloalquilo  $C_1$ - $C_4$ , haloalquilo  $C_1$ - $C_4$ , haloalquilo  $C_1$ - $C_4$  o ciano,

Y representa hidrógeno halógeno, alquilo  $C_1$ - $C_6$ , alquenilo  $C_2$ - $C_6$ , alquinilo  $C_2$ - $C_6$ , alcoxilo  $C_2$ - $C_6$ , ciano, haloalquilo  $C_1$ - $C_4$ , haloalcoxilo, representa fenilo o piridilo sustituido con  $V^1$  y  $V^2$ ,

 $V^1$  representa halógeno, alquilo  $C_1$ - $C_{12}$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_6$ , haloalquilo  $C_1$ - $C_4$ , halo-alcoxilo  $C_1$ - $C_4$ , ciano o nitro,  $V^2$  representa hidrógeno, halógeno, alquilo  $C_1$ - $C_6$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_6$  o haloalquilo  $C_1$ - $C_4$ ,

 $V^1$  y  $V^2$  juntos representan alcanodiílo  $C_3$ - $C_4$ , que puede estar sustituido eventualmente con halógeno y/o alquilo  $C_1$ - $C_2$  y que puede estar interrumpido eventualmente con uno o dos átomos de azufre,

Z representa hidrógeno, halógeno, alquilo  $C_1$ - $C_6$ , haloalquilo  $C_1$ - $C_4$ , ciano, alcoxilo  $C_1$ - $C_6$  o haloalcoxilo  $C_1$ - $C_4$ ,

A representa un grupo alcanodiílo  $C_1$ - $C_4$  eventualmente sustituido con alquilo  $C_1$ - $C_4$  o representa cicloalquilo  $C_5$ - $C_8$  eventualmente sustituido con alquilo  $C_1$ - $C_4$ , en el que eventualmente un grupo metilo está sustituido por oxígeno,

B representa hidrógeno o representa alquilo  $C_1$ - $C_8$ , alquenilo  $C_2$ - $C_8$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_6$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_6$ )-alcoxilo  $C_1$ - $C_4$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_4$ )-bis-alcoxilo  $C_1$ - $C_4$  respectivamente eventualmente sustituido con halógeno, representa fenilo eventualmente sustituido con halógeno, alquilo  $C_1$ - $C_6$ , haloalquilo  $C_1$ - $C_4$ , haloalcoxilo  $C_1$ - $C_4$ , ciano o nitro, representa piridilo eventualmente sustituido con halógeno, alquilo  $C_1$ - $C_4$  o haloalquilo  $C_1$ - $C_2$ , pirimidilo, tiazolilo o tienilo o representa cicloalquilo  $C_3$ - $C_8$  eventualmente sustituido con halógeno, alquilo  $C_1$ - $C_4$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_4$  o haloalquilo  $C_1$ - $C_2$ , en el que eventualmente uno o dos grupos metileno no directamente adyacentes están sustituidos por oxígeno, dos grupos metileno están sustituidos por el resto -O-CO-o,

o A representa un enlace y B representa hidrógeno,

D representa NH u oxígeno,

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

 $Q^1$  representa hidrógeno, o representa alquilo  $C_1$ - $C_6$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_6$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_4$ )-alquilo  $C_1$ - $C_4$ , alquiltio( $C_1$ - $C_4$ )-alquilo  $C_1$ - $C_4$  respectivamente eventualmente sustituido con halógeno o representa cicloalquilo  $C_3$ - $C_6$  eventualmente sustituido con halógeno, alquilo  $C_1$ - $C_4$  o alcoxilo  $C_1$ - $C_4$ , en el que eventualmente un grupo metileno está sustituido por oxígeno o representa fenilo, fenil-alquilo  $C_1$ - $C_2$  o hetarilo respectivamente sustituido de una a dos veces con halógeno, haloalquilo  $C_1$ - $C_4$  o haloalcoxilo  $C_1$ - $C_4$ ,

Q<sup>2</sup> representa hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, o

 $Q^1$  y  $Q^2$  junto con el carbono al que están unidos preferentemente representan un anillo  $C_3$ - $C_6$  eventualmente sustituido de una a dos veces con flúor, cloro, alquilo  $C_1$ - $C_4$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_4$  o trifluorometilo, en el que eventualmente un grupo metileno puede estar sustituido por oxígeno, o

 $Q^1$  y  $Q^2$  junto con los átomos de carbono a los que están unidos representan un anillo  $C_3$ - $C_6$  eventualmente sustituido de una a dos veces con flúor, cloro, alquilo  $C_1$ - $C_4$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_4$  o trifluorometilo, en el que eventualmente un grupo metileno puede estar sustituido por oxígeno,

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

$$R^1$$
 (b),  $R^2$  (c),  $SO_2-R^3$  (d),  $R^6$  (g),  $R^6$  (g),

en los que

E representa un ion metálico o un ion amonio,

L representa oxígeno o azufre y

M representa oxígeno o azufre,

R<sup>1</sup> representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, alquiltio(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o

polialcoxi( $C_1$ - $C_8$ )-alquilo  $C_1$ - $C_8$  respectivamente eventualmente sustituido con halógeno o ciano o representa cicloalquilo  $C_3$ - $C_8$  eventualmente sustituido con halógeno, alquilo  $C_1$ - $C_6$  o alcoxilo  $C_1$ - $C_6$ , en el que eventualmente uno o dos grupos metileno no directamente adyacentes están sustituidos por oxígeno y/o azufre.

representa fenilo eventualmente sustituido con halógeno, ciano, nitro, alquilo  $C_1$ - $C_6$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_6$ , haloalquilo  $C_1$ - $C_6$ , haloalcoxilo  $C_1$ - $C_6$ , alquiltio  $C_1$ - $C_6$  o alquilsulfonilo  $C_1$ - $C_6$ ,

representa fenil-alquilo  $C_1$ - $C_6$  eventualmente sustituido con halógeno, nitro, ciano, alquilo  $C_1$ - $C_6$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_6$ , haloalquilo  $C_1$ - $C_6$  o haloalcoxilo  $C_1$ - $C_6$ .

representa hetarilo de 5 ó 6 miembros con uno o dos heteroátomos de la serie oxígeno, azufre y nitrógeno, eventualmente sustituido con halógeno o alquilo  $C_1$ - $C_6$ ,

representa fenoxi-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> eventualmente sustituido con halógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o

representa hetariloxialquilo  $C_1$ - $C_6$  de 5 ó 6 miembros, con uno o dos heteroátomos de la serie oxígeno, azufre y nitrógeno eventualmente sustituido con halógeno, amino o alquilo  $C_1$ - $C_6$ ,

 $R^2$  representa alquilo  $C_1$ - $C_{20}$ , alquenilo  $C_2$ - $C_{20}$ , alcoxi( $C_1$ - $C_8$ )-alquilo  $C_2$ - $C_8$  o polialcoxi( $C_1$ - $C_8$ )-alquilo  $C_2$ - $C_8$  respectivamente eventualmente sustituido con halógeno o ciano,

representa cicloalquilo  $C_3$ - $C_8$  eventualmente sustituido con halógeno, alquilo  $C_1$ - $C_6$  o alcoxilo  $C_1$ - $C_6$  o representa fenilo o bencilo respectivamente eventualmente sustituido con halógeno, ciano, nitro, alquilo  $C_1$ - $C_6$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_6$ , haloalquilo  $C_1$ - $C_6$  o haloalcoxilo  $C_1$ - $C_6$ , representa alquilo  $C_1$ - $C_8$  eventualmento quatituido con halógeno, ciano, nitro, alquilo  $C_1$ - $C_8$  representa alquilo  $C_1$ - $C_8$  eventualmento quatituido con halógeno, ciano, nitro, alquilo  $C_1$ - $C_8$  representa alquilo  $C_1$ - $C_8$  eventualmento quatituido con halógeno, ciano, nitro, alquilo  $C_1$ - $C_8$  eventualmento  $C_1$ - $C_1$ - $C_2$ - $C_3$ - $C_4$ - $C_4$ - $C_4$ - $C_5$ - $C_5$ - $C_6$ - $C_8$ 

R³ representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> eventualmente sustituido con halógeno o fenilo o bencilo respectivamente eventualmente sustituido con halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ciano o nitro,

R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> independientemente entre sí representan alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, di-(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)amino, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o alqueniltio C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> respectivamente eventualmente sustituido con halógeno o representan fenilo, fenoxilo o feniltio respectivamente eventualmente sustituido con halógeno, nitro, ciano, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquilto C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquilto C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ciclalquillo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

 $R^6$  y  $R^7$  independientemente entre si representan hidrógeno, representan alquilo  $C_1$ - $C_8$ , cicloalquilo  $C_3$ - $C_8$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_8$ , alquenilo  $C_3$ - $C_8$  o alcoxilo  $C_1$ - $C_8$ , respectivamente eventualmente sustituido con halógeno o ciano, representan fenilo o bencilo respectivamente eventualmente sustituido con halógeno, alquilo  $C_1$ - $C_8$ , haloalquilo  $C_1$ - $C_8$  o alcoxilo  $C_1$ - $C_8$  o juntos representan un resto alquileno  $C_3$ - $C_6$  eventualmente sustituido con alquilo  $C_1$ - $C_6$ , en el que eventualmente un grupo metileno está sustituido por oxígeno o azufre.

3. Compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, en la que

W representa hidrógeno, cloro, bromo, yodo, alquilo  $C_1$ - $C_4$ , alquenilo  $C_2$ - $C_4$ , alquinilo  $C_2$ - $C_4$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_4$ , haloalquilo  $C_1$ - $C_2$  o haloalcoxilo  $C_1$ - $C_2$ ,

X representa cloro, bromo, yodo, alquilo  $C_1$ - $C_4$ , alquenilo  $C_2$ - $C_4$ , alquinilo  $C_2$ - $C_4$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_4$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_4$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_5$  o ciano,

Y en la posición 4 representa hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo, metoxilo, etoxilo, ciano, trifluorometilo, difuorometoxilo o trifluorometoxilo,

Z representa hidrógeno.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

W representa hidrógeno cloro, bromo o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

X representa cloro, bromo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, haloalcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> o ciano,

Y en la posición 4 representa alquenilo C2-C4, alquinilo C2-C4 o representa el resto



Z representa hidrógeno,

V<sup>1</sup> también representa flúor, cloro, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> o haloalcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>,

V<sup>2</sup> también representa hidrógeno, flúor, cloro, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>,

V<sup>1</sup> y V<sup>2</sup> juntos también representan -O-CH<sub>2</sub>-O- y -O-CF<sub>2</sub>-O-,

W igualmente representa hidrógeno, cloro, bromo o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

X igualmente representa cloro, bromo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>,

50 Y igualmente en la posición 5 representa alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, representa el resto



Z igualmente en la posición 4 representa hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o cloro,

V¹ igualmente representa flúor, cloro, alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₂ o haloalcoxilo C₁-C₂,

V<sup>2</sup> igualmente representa hidrógeno, flúor, cloro, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>,

V<sup>1</sup> y V<sup>2</sup> juntos igualmente representan -O-CH<sub>2</sub>-O- o -O-CF<sub>2</sub>-O-,

W además representa hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cloro, bromo, yodo o trifluorometilo,

X además representa cloro, bromo, yodo, alquilo  $C_1$ - $C_4$ , alquenilo  $C_2$ - $C_4$ , alquinilo  $C_2$ - $C_4$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_4$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_4$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_2$ , haloalcoxilo  $C_1$ - $C_2$  o ciano,

Y además en la posición 4 representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

Z además representa hidrógeno,

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

W adicionalmente representa hidrógeno, cloro, bromo, yodo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

X adicionalmente representa cloro, bromo, yodo, alquilo  $C_1$ - $C_4$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_4$ , haloalquilo  $C_1$ - $C_2$ , haloalquilo  $C_1$ - $C_2$  o ciano,

Y adicionalmente en la posición 4 representa hidrógeno, cloro, bromo, alquilo  $C_1$ - $C_4$ , haloalquilo  $C_1$ - $C_2$  o haloalcoxilo  $C_1$ - $C_2$ .

Z adicionalmente en la posición 3 ó 5 representa flúor, cloro, bromo, yodo, alquilo  $C_1$ - $C_4$ , haloalquilo  $C_1$ - $C_2$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_4$  o haloalcoxilo  $C_1$ - $C_2$ ,

A representa un grupo alcanodiílo  $C_1$ - $C_3$  eventualmente sustituido con alquilo  $C_1$ - $C_2$  o representa cicloalquilo  $C_5$ - $C_6$ , en el que eventualmente un grupo metileno está sustituido por oxígeno,

B representa hidrógeno o  $C_1$ - $C_6$ -alquilo, alquenilo  $C_2$ - $C_6$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_4$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_4$ )-alcoxilo  $C_1$ - $C_3$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_4$ )-bis-alcoxilo  $C_1$ - $C_3$  respectivamente eventualmente sustituido de una a tres veces con flúor o cloro, representa fenilo eventualmente sustituido de una a tres veces con flúor, cloro, bromo, alquilo  $C_1$ - $C_4$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_4$ , haloalquilo  $C_1$ - $C_2$ , haloalcoxilo  $C_1$ - $C_2$ , ciano o nitro, representa piridilo eventualmente sustituido de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, metilo, etilo o trifluorometilo, pirimidilo, tiazolilo o tienilo o representa cicloalquilo  $C_3$ - $C_6$  eventualmente sustituido de una a dos veces con flúor, cloro, metilo, metoxilo o trifluorometilo, en el que eventualmente un grupo metileno o dos grupos metileno no directamente adyacentes están sustituidos por oxígeno,

o A representa un enlace y B representa hidrógeno

D representa NH u oxígeno,

Q1 representa hidrógeno, representa alquilo C1-C4 eventualmente sustituido de una a tres veces con flúor,

Q<sup>2</sup> representa hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

 $Q^1$  y  $Q^2$  junto con el átomo de carbono al que están unidos de manera especialmente preferente representan un anillo  $C_3$ - $C_6$  eventualmente sustituido una vez con flúor, metilo, metoxilo o trifluorometilo, en el que eventualmente un grupo metileno puede estar sustituido por oxígeno, o

Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup> junto con los átomos de carbono a los que están unidos de manera especialmente preferente representan un anillo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> eventualmente sustituido una vez con flúor, metilo, metoxilo o trifluorometilo, en el que eventualmente un grupo metileno puede estar sustituido por oxígeno,

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

$$R^1$$
 (b),  $R^2$  (c),  $SO_2 - R^3$  (d),  $R^6$  (e),  $E$  (f),  $O$ 

en los que

B representa un ion metálico o un ion amonio,

L representa oxígeno o azufre y

M representa oxígeno o azufre

 $R^1$  representa alquilo  $C_1$ - $C_{16}$ , alquenilo  $C_2$ - $C_{16}$ , alcoxi( $C_1$ - $C_6$ )-alquilo  $C_1$ - $C_4$ , alquiltio( $C_1$ - $C_6$ )-alquilo  $C_1$ - $C_4$  o polialcoxi( $C_1$ - $C_6$ )-alquilo  $C_1$ - $C_4$  respectivamente eventualmente sustituido de una a tres veces con flúor o cloro o representa cicloalquilo  $C_3$ - $C_7$  eventualmente sustituido de una a dos veces con flúor, cloro, alquilo  $C_1$ - $C_5$  o alcoxilo  $C_1$ - $C_5$ , en el que eventualmente uno o dos grupos metileno no directamente adyacentes están sustituidos por oxígeno y/o azufre,

representa fenilo eventualmente sustituido de una a tres veces con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, alquilo  $C_1$ - $C_4$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_4$ , haloalquilo  $C_1$ - $C_3$ , haloalcoxilo  $C_1$ - $C_3$ , alquiltio  $C_1$ - $C_4$  o alquilsulfonilo  $C_1$ - $C_4$ ,

representa fenil-alquilo  $C_1$ - $C_4$  eventualmente sustituido de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, alquilo  $C_1$ - $C_4$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_4$ , haloalquilo  $C_1$ - $C_3$  o haloalcoxilo  $C_1$ - $C_3$ ,

representa pirazolilo, tiazolilo, piridilo, pirimidilo, furanilo o tienilo respectivamente eventualmente sustituido de una a dos veces con flúor, cloro, bromo o alquilo  $C_1$ - $C_4$ ,

representa fenoxi-alquilo  $C_1$ - $C_5$  eventualmente sustituido de una a dos veces con flúor, cloro, bromo o alquilo  $C_1$ - $C_4$  o

representa piridiloxi-alquilo  $C_1$ - $C_5$ , pirimidiloxi-alquilo  $C_1$ - $C_5$  o tiazoliloxi-alquilo  $C_1$ - $C_5$  respectivamente eventualmente sustituido de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, amino o alquilo  $C_1$ - $C_4$ ,

 $R^2$  representa alquilo  $C_1$ - $C_{16}$ , alquenilo  $C_2$ - $C_{16}$ , alcoxi( $C_1$ - $C_6$ )-alquilo  $C_2$ - $C_6$  o polialcoxi( $C_1$ - $C_6$ )-alquilo  $C_2$ - $C_6$  respectivamente eventualmente sustituido de una a tres veces con flúor o cloro,

representa cicloalquilo  $C_3$ - $C_7$  eventualmente sustituido de una a dos veces con flúor, cloro, alquilo  $C_1$ - $C_4$  o alcoxilo  $C_1$ - $C_4$  o

representa fenilo o bencilo respectivamente eventualmente sustituido de una a tres veces con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o haloalcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>,

 $R^3$  representa alquilo  $C_1$ - $C_6$  eventualmente sustituido de una a tres veces con flúor o cloro o fenilo o bencilo respectivamente eventualmente sustituido de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, alquilo  $C_1$ - $C_4$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_4$ , haloalcoxilo  $C_1$ - $C_2$ , haloalquilo  $C_1$ - $C_2$ , ciano o nitro,

 $R^4$  y  $R^5$  independientemente entre sí representan alquilo  $C_1$ - $C_6$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_6$ , alquilamino  $C_1$ - $C_6$ , di-(alquil  $C_1$ - $C_6$ )amino, alquiltio  $C_1$ - $C_6$  o alqueniltio  $C_3$ - $C_4$  respectivamente eventualmente sustituido de una a tres veces con flúor o cloro o representan fenilo, fenoxilo o feniltio respectivamente eventualmente sustituido de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, nitro, ciano, alcoxilo  $C_1$ - $C_3$ , haloalcoxilo  $C_1$ - $C_3$ , alquiltio  $C_1$ - $C_3$ , haloalquiltio  $C_1$ - $C_3$ , alquilo  $C_1$ - $C_3$  o haloalquilo  $C_1$ - $C_3$ ,

 $R^6$  y  $R^7$  independientemente entre sí representan hidrógeno, representan alquilo  $C_1$ - $C_6$ , cicloalquilo  $C_3$ - $C_6$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_6$ , alquenilo  $C_3$ - $C_6$  o alcoxi( $C_1$ - $C_6$ )-alquilo  $C_2$ - $C_6$  respectivamente eventualmente sustituido de una a tres veces con flúor o cloro, representan fenilo o bencilo respectivamente eventualmente sustituido de una a tres veces con flúor, cloro, bromo, haloalquilo  $C_1$ - $C_5$ , alquilo  $C_1$ - $C_5$  o alcoxilo  $C_1$ - $C_5$ , o juntos representan un resto alquileno  $C_3$ - $C_6$  eventualmente sustituido con alquilo  $C_1$ - $C_4$ , en el que eventualmente un grupo metileno está sustituido por oxígeno o azufre.

#### 4. Compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, en la que

W representa hidrógeno, cloro, bromo, yodo, metilo, etilo, metoxilo, etoxilo o trifluorometilo,

X representa cloro, bromo, yodo, metilo, etilo, propilo, metoxilo, etoxilo, propoxilo, metoxi-etoxilo, etoxi-etoxilo, trifluorometoxilo, difuorometoxilo, trifluorometoxilo o ciano,

Y en la posición 4 representa hidrógeno, cloro, bromo, yodo, trifluorometilo o trifluorometoxilo,

Z representa hidrógeno,

5

10

15

20

30

40

45

50

55

W también representa hidrógeno, cloro, bromo, metilo o etilo,

X también representa cloro, bromo, metilo, etilo, propilo, metoxilo, trifluorometilo, difuorometoxilo o ciano,

Y también en la posición 4 representa vinilo, etinilo, propinilo o representa el resto



35 Z también representa hidrógeno,

V<sup>1</sup> también representa flúor, cloro, metilo, metoxilo, trifluorometilo o trifluorometoxilo,

V<sup>2</sup> también representa hidrógeno, flúor, cloro, metilo, metoxilo o trifluorometilo,

W igualmente representa hidrógeno, cloro o metilo,

X igualmente representa cloro, metilo o trifluorometilo,

Y igualmente en la posición 5 representa vinilo, etinilo, propinilo o representa el resto



Z igualmente en la posición 4 representa hidrógeno o metilo,

V<sup>1</sup> igualmente representa flúor, cloro, metilo, metoxilo, trifluorometilo o trifluorometoxilo,

V<sup>2</sup> igualmente representa hidrógeno, flúor, cloro, metilo, metoxilo o trifluorometilo,

W además representa hidrógeno, metilo, etilo, metoxilo, etoxilo, cloro, bromo o yodo,

X además representa cloro, bromo, yodo, metilo, etilo, propilo, metoxilo, etoxilo, propoxilo, metoxi-etoxilo, etoxi-etoxilo, trifluorometoxilo, trifluorometoxilo, trifluorometoxilo o ciano,

Y además en la posición 4 representa metilo o etilo,

Z además representa hidrógeno.

W adicionalmente representa hidrógeno, cloro, bromo, yodo, metilo o etilo,

X adicionalmente representa cloro, bromo, yodo, metilo, etilo, metoxilo, trifluorometilo, difuorometoxilo o trifluorometoxilo.

Y adicionalmente en la posición 4 representa hidrógeno, cloro, bromo, yodo, metilo o etilo,

Z adicionalmente en la posición 3 ó 5 representa flúor, cloro, bromo, yodo, metilo, etilo, trifluorometilo o trifluorometoxilo.

A representa -CH<sub>2</sub>-, -CHCH<sub>3</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CHCH<sub>3</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-,

B representa hidrógeno, metilo, etilo, propilo, iso-propilo, butilo, iso-butilo, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, metoxilo, etoxilo, propoxilo, isopropoxilo, butoxilo, isobutoxilo, metoxi-etoxilo, etoxi-etoxilo, representa fenilo eventualmente sustituido de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, metilo, metoxilo, trifluorometilo, trifluorometoxilo, ciano o nitro, representa ciclopropilo, representa ciclopentilo o ciclohexilo, en el que eventualmente un grupo metileno está sustituido por oxígeno,

o A representa un enlace y B representa hidrógeno,

D representa NH u oxígeno,

5

10

15

20

25

30

35

40

45

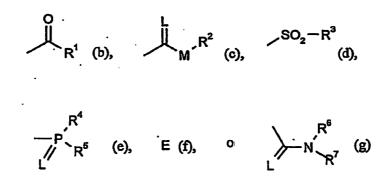
Q<sup>1</sup> representa hidrógeno, metilo o etilo,

Q<sup>2</sup> representa hidrógeno, metilo o etilo,

Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup> junto con el átomo de carbono al que están unidos representan ciclopropilo, ciclopentilo o ciclohexilo, o

 $Q^1$  y  $Q^2$  junto con los átomos de carbono a los que están unidos representan un anillo  $C_5$ - $C_6$  eventualmente interrumpido con oxígeno,

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



en los que

E representa un ion metálico o un ion amonio,

L representa oxígeno o azufre y

M representa oxígeno o azufre,

 $R^1$  representa alquilo  $C_1$ - $C_{10}$ , alquenilo  $C_2$ - $C_{10}$ , alcoxi( $C_1$ - $C_4$ )-alquilo  $C_1$ - $C_2$ , alquiltio( $C_1$ - $C_4$ )-alquilo  $C_1$ - $C_2$  respectivamente eventualmente sustituido de una a tres veces con flúor o cloro o representa cicloalquilo  $C_3$ - $C_6$  eventualmente sustituido una vez con flúor, cloro, metilo, etilo o metoxilo,

representa fenilo eventualmente sustituido de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, metoxilo, etoxilo, trifluorometilo o trifluorometoxilo,

representa furanilo, tienilo o piridilo respectivamente eventualmente sustituido una vez con cloro, bromo o metilo,

 $R^2$  representa alquilo  $C_1$ - $C_{10}$ , alquenilo  $C_2$ - $C_{10}$  o alcoxi( $C_1$ - $C_4$ )-alquilo  $C_2$ - $C_4$  respectivamente eventualmente sustituido de una a tres veces con flúor o cloro,

representa ciclopentilo o ciclohexilo

o representa fenilo o bencilo respectivamente eventualmente sustituido de una a dos veces con flúor, cloro, ciano, nitro, metilo, etilo, metoxilo, trifluorometilo o trifluorometoxilo,

R³ representa metilo, etilo, propilo o iso-propilo respectivamente eventualmente sustituido de una a tres veces con flúor o cloro, o fenilo eventualmente sustituido una vez con flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, iso-propilo, terc-butilo, metoxilo, etoxilo, iso-propoxilo, trifluorometilo, trifluorometoxilo, ciano o nitro,

R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> independientemente entre sí representan alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o representan fenilo, fenoxilo o feniltio respectivamente eventualmente sustituido una vez con flúor, cloro, bromo, nitro, ciano, metilo, metoxilo, trifluorometilo o trifluorometoxilo,

 $R^6$  y  $R^7$  independientemente entre sí representan hidrógeno, representan alquilo  $C_1$ - $C_4$ , cicloalquilo  $C_3$ - $C_6$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_4$ , alquenilo  $C_3$ - $C_4$  o alcoxilo  $C_1$ -alquilo  $C_2$ - $C_4$ , representan fenilo eventualmente sustituido de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, metilo, metoxilo o trifluorometilo, o juntos representan un resto alquileno  $C_5$ - $C_6$ , en el que eventualmente un grupo metileno está sustituido por oxígeno o azufre.

5. Compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, en la que

W representa metilo, etilo o metoxilo,

X representa cloro, metilo, etilo o metoxilo,

Y en la posición 4 representa cloro o bromo,

Z representa hidrógeno,

W igualmente representa hidrógeno,

X igualmente representa metilo,

Y igualmente en la posición 5 representa el resto

Z igualmente en la posición 4 representa hidrógeno,

W además representa metilo o etilo,

X además representa cloro, bromo o metilo,

Y además en la posición 4 representa metilo,

Z además representa hidrógeno.

A representa -CH<sub>2</sub>- o -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-,

B representa hidrógeno, metilo, etilo, propilo, metoxilo o ciclopropilo,

o A representa un enlace y B representa hidrógeno,

D representa NH,

Q<sup>1</sup> representa hidrógeno, Q<sup>2</sup> representa hidrógeno,

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

$$R^{1}$$
 (b),  $R^{2}$  (c),  $SO_{2}-R^{3}$  (d)

$$E (f), \quad \circ \quad \sum_{L} N_{R^7}^{R^6} (g)$$

15

5

10

en los que

E representa un ion metálico,

L representa oxígeno y

M representa oxígeno,

20

R<sup>1</sup> representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>,

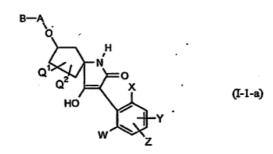
representa fenilo eventualmente sustituido una vez con cloro,

 $R^2$  representa alquilo  $C_1$ - $C_{10}$  o alquenilo  $C_2$ - $C_{10}$ ,  $R^3$  representa metilo,

R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> juntos representan un resto alquileno C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, en el que eventualmente un grupo metileno está sustituido por oxígeno.

25

- 6. Procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque para la obtención de
  - (A) compuestos de fórmula (I-1-a)



30

en la que

A, B,  $Q^1$ ,  $Q^2$ , W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se condensan intramolecularmente compuestos de fórmula (II)

$$Q^{1} Q^{2} \qquad Q^{2}$$

en la que

A, B, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente,

5

10

15

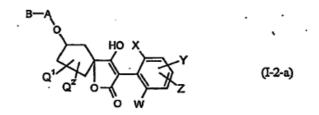
20

25

R<sup>8</sup> representa alquilo,

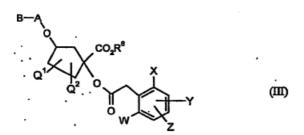
en presencia de un diluyente y en presencia de una base,

(B) compuestos de fórmula (I-2-a)



en la que

A, B, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se condensan intramolecularmente compuestos de fórmula (III)



en la que

A, B, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, W, X, Y, Z y R<sup>8</sup> tienen los significados indicados anteriormente, en presencia de un diluyente y en presencia de una base,

(C) compuestos de fórmulas mostradas anteriormente (I-1-b) a (I-2-b), en las que R<sup>1</sup>, A, B, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se hacen reaccionar compuestos de fórmulas mostradas anteriormente (I-1-a) a (I-2-a), en las que A, B, Q1, Q2, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, respectivamente

α) con compuestos de fórmula (IV)



en la que

R<sup>1</sup> tiene el significado indicado anteriormente y Hal representa halógeno

B) con anhídridos de ácido carboxílico de fórmula (V)

R1-CO-O-CO-R1

en la que

R<sup>1</sup> tiene el significado indicado anteriormente,

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

(D) compuestos de fórmulas mostradas anteriormente (I-1-c) a (I-2-c), en las que R<sup>2</sup>, A, B, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, W, M, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente y L representa oxígeno, se hacen reaccionar compuestos de fórmulas mostradas anteriormente (I-1-a) a (I-2-a), en las que A, B, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, respectivamente con ésteres de ácido clorofórmico o tioésteres de ácido clorofórmico de fórmula (VI)

$$R^2$$
-M-CO-CI (VI)

en la que

R<sup>2</sup> y M tienen los significados indicados anteriormente,

eventualmente en presencia de un diluyente y eventualmente en presencia de un aceptor de ácidos, (E) compuestos de fórmulas mostradas anteriormente (I-1-c) a (I-2-c), en las que R<sup>2</sup>, A, B, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, W, M, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente y L representa azufre, se hacen reaccionar compuestos de fórmulas mostradas anteriormente (I-1-a) a (I-2-a), en las que A, B, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, respectivamente con ésteres de ácido cloromonotiofórmico o ésteres de ácido cloroditiofórmico de fórmula (VII)

$$CI = M-R^2$$
 (VII)

20 en la que

5

10

15

25

30

35

40

M y R<sup>2</sup> tienen los significados indicados anteriormente,

eventualmente en presencia de un diluyente y eventualmente en presencia de un aceptor de ácidos, (F) compuestos de fórmulas mostradas anteriormente (I-1-d) a (I-2-d), en las que R<sup>3</sup>, A, B, W, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se hacen reaccionar compuestos de fórmulas mostradas anteriormente (I-1-a) a (I-2-a), en las que A, B, Q1, Q2, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, respectivamente con cloruros de ácido sulfónico de fórmula (VIII)

en la que

R<sup>3</sup> tiene el significado indicado anteriormente,

eventualmente en presencia de un diluyente y eventualmente en presencia de un aceptor de ácidos (G) compuestos de fórmulas mostradas anteriormente (I-1-e) a (I-2-e), en las que L, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, A, B, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se hacen reaccionar compuestos de fórmulas mostradas anteriormente (I-1-a) a (I-2-a), en las que A, B, Q1, Q2, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, respectivamente con compuestos de fósforo de fórmula (IX)

en la que

L, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> tienen los significados indicados anteriormente y Hal representa halógeno,

eventualmente en presencia de un diluyente y eventualmente en presencia de un aceptor de ácidos, (H) compuestos de fórmulas mostradas anteriormente (I-1-f) a (I-2-f), en las que E, A, B, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se hacen reaccionar compuestos de fórmulas mostradas anteriormente (I-1-a) a (I-2-a), en las que A, B, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, respectivamente con compuestos metálicos o aminas de fórmulas (X) o (XI)

Me 
$$(OR^{10})_t$$
 (X)

en las que

5

10

15

20

25

30

Me representa un metal mono o divalente, t representa el número 1 ó 2 y

R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> independientemente entre sí representan hidrógeno o alquilo,

eventualmente en presencia de un diluyente,

(I) compuestos de fórmulas mostradas anteriormente (I-1-g) a (I-2-g), en las que L, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, A, B, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se hacen reaccionar compuestos de fórmulas mostradas anteriormente (I-1-a) a (I-2-a), en las que A, B, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, respectivamente

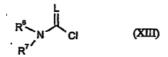
α) con isocianatos o isotiocianatos de fórmula (XII)

$$R^6-N=C=L$$
 (XII)

en la que

R<sup>6</sup> y L tienen los significados indicados anteriormente.

eventualmente en presencia de un diluyente y eventualmente en presencia de un catalizador o β) con cloruros de ácido carbámico o cloruros de ácido tiocarbámico de fórmula (XIII)



en la que

L, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> tienen los significados indicados anteriormente,

eventualmente en presencia de un diluyente y eventualmente en presencia de un aceptor de ácidos.

- 7. Agente que contiene un contenido eficaz de una combinación de principios activos que comprende como componentes
  - (a') al menos un compuesto de fórmula (I), en la que A, B, D, G, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente y
  - (b') al menos un compuesto que mejora la compatibilidad con plantas de cultivo del siguiente grupo de compuestos:

4-dicloroacetil-1-oxa-4-aza-espiro[4.5]-decano (AD-67, MON-4660), 1-dicloroacetil-hexahidro-3,3,8a-trimetilpirrolo[1,2-a]-pirimidin-6(2H)-ona (diciclonon, BAS-145138), 4-dicloroacetil-3,4dihidro-3-metil-2H-1,4-benzoxazina (benoxacor), (éster 1-metilhexílico del) ácido 5-cloro-quinolin-8oxi-acético (cloquintocet-mexilo, 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-fenil-etil)-urea (cumiluron), α-(cianometoximino)-fenilacetonitrilo (ciometrinilo), ácido 2,4-dicloro-fenoxiacético (2,4ácido 4-(2,4-diclorofenoxi)-butírico (2,4-DB), 1-(1-metil-1-fenil-etil)-3-(4-metil-fenil)-urea (daimuron, dimron), ácido 3,6-dicloro-2-metoxi-benzoico (dicamba), éster S-1-metil-1-fenil-etílico del ácido piperidin-1-tiocarboxílico (dimepiperato), 2,2-dicloro-N-(2-oxo-2-(2-propenilamino)-etil)-N-(2-propenil)-acetamida (DKA-24), 2,2-dicloro-N,N-di-2-propenil-acetamida (diclormida), 4,6-dicloro-2-fenil-pirimidina (fenclorim), éster etílico del ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-triclorometil-1H-1,2,4triazol-3-carboxílico (fenclorazol-etilo, véanse también compuestos relacionados en los documentos EP-A-174562 y EP-A-346620), éster fenilmetílico del ácido 2-cloro-4-trifluorometiltiazol-5-carboxílico (flurazol), 4-cloro-N-(1,3-dioxolan-2-il-metoxi)-α-trifluoro-acetofenonoxima (fluxofenim), 3-dicloroacetil-5-(2-furanil)-2,2-dimetil-oxazolidina (furilazol, MON-13900), 4,5-dihidro-5,5-difenil-3-isoxazolcarboxilato de etilo (isoxadifeno-etilo véanse también compuestos relacionados en el documento WO-A-95/07897), benzoato de 1-(etoxicarbonil)-etil-3,6-dicloro-2metoxilo (lactidiclor), ácido (4-cloro-o-toliloxi)-acético (MCPA), ácido 2-(4-cloro-o-toliloxi)-propiónico (mecoprop). 1-(2,4-dicloro-fenil)-4,5-dihidro-5-metil-1H-pirazol-3,5-dicarboxilato (mefenpir-dietilo véanse también compuestos relacionados en el documento WO-A-91/07874), 2-

35 40

45

diclorometil-2-metil-1,3-dioxolano (MG-191), 1-oxa-4-azaespiro[4.5]decano-4-carboditioato de 2-(MG-838), anhídrido de ácido 1,8-naftálico, α-(1,3-dioxolan-2-il-metoximino)fenilacetonitrilo (oxabetrinilo), 2,2-dicloro-N-(1,3-dioxolan-2-il-metil)-N-(2-propenil)-acetamida (PPG-1292), 3-dicloroacetil-2,2-dimetil-oxazolidina (R-28725), 3-dicloroacetil-2,2,5-trimetil-oxazolidina ( 29148), ácido 4-(4-cloro-o-tolil)-butírico, ácido 4-(4-cloro-fenoxi)butírico, ácido difenilmetoxiacético, éster metílico del ácido difenilmetoxiacético, éster etílico del ácido difenilmetoxiacético, éster metílico del ácido 1-(2-cloro-fenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-carboxílico, éster etílico del ácido 1-(2,4dicloro-fenil)-5-metil-1H-pirazol-3-carboxílico, éster etílico del ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-isopropil-1H-pirazol-3-carboxílico, éster etílico del ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-(1,1-dimetil-etil)-1H-pirazol-3carboxílico, éster etílico del ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-carboxílico (véanse también compuestos relacionados en los documentos EP-A-269806 y EP-A-333131), éster etílico del ácido 5-(2,4-dicloro-bencil)-2-isoxazolin-3-carboxílico, éster etílico del ácido 5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxílico, éster etílico del ácido 5-(4-fluorofenil)-5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxílico (véanse también compuestos relacionados en el documento WO-A-91/08202), éster (1,3-dimetil-but-1-ílico) del ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-acético, éster 4-aliloxi-butílico del ácido 5-cloro-quinolin-8-oxiacético, éster 1-aliloxi-prop-2-ílico del ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-acético, éster metílico del ácido 5-cloro-quinoxalin-8-oxi-acético, éster etílico del ácido 5-cloro-quinolin-8-oxiacético, éster alílico del ácido 5-cloro-quinoxalin-8-oxi-acético, éster 2-oxo-prop-1-ílico del ácido 5-cloro-quinolin-8oxiacético; éster dietílico del ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-malónico, éster dialílico del ácido 5-cloroquinoxalin-8-oxi-malónico, éster dietílico del ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-malónico (véanse también compuestos relacionados en el documento EP-A-582198), ácido 4-carboxi-croman-4-il-acético (AC-304415, véase el documento EP-A-613618), ácido 4-cloro-fenoxi-acético, 3,3'-dimetil-4metoxi-benzofenona, 1-bromo-4-clorometil-sulfonilbenceno, 1-[4-(N-2-metoxibenzoilsulfamoil)fenil]-3-metil-urea N-(2-metoxi-benzoil)-4-[(metilamino-carbonil)-amino]bencenosulfonamida), 1-[4-(N-2-metoxibenzoilsulfamoil)-fenil]-3,3-dimetil-urea, 1-[4-(N-naftilsulfamoil)-fenil]-3,3-dimetil-urea, dimetilbenzoil-sulfamoil)-fenil]-3-metil-urea, metoxi-5-metil-benzoil)-4-(ciclopropilaminocarbonil)-bencenosulfonamida,

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

o de fórmula general (IIb)

5

10

15

20

25

30

35

$$X^3 \longrightarrow X^2$$

$$A^2 \longrightarrow R^{15}$$
(IIb)

o de fórmula (IIc)

en las que

m representa un número 0, 1, 2, 3, 4 ó 5, A<sup>1</sup> representa una de las agrupaciones heterocíclicas divalentes mostradas a continuación,

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

A<sup>2</sup> representa alcanodiílo con 1 ó 2 átomos de carbono eventualmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y/o alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-carbonilo y/o alqueniloxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-carbonilo,

R14 representa hidroxilo, mercapto, amino, alcoxilo C1-C6, alquiltio C1-C6, alquilamino C1-C6 o di-(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-amino,

R<sup>15</sup> representa hidroxilo, mercapto, amino, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>, alqueniloxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueniloxi(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxilo 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,

 $R^{16}$  representa alquilo  $C_1$ - $C_4$  eventualmente sustituido con flúor, cloro y/o bromo,  $R^{17}$  representa hidrógeno, alquilo  $C_1$ - $C_6$ , alquenilo  $C_2$ - $C_6$  o alquinilo  $C_2$ - $C_6$  respectivamente eventualmente sustituido con flúor, cloro y/o bromo, alcoxi( $C_1$ - $C_4$ )-alquilo  $C_1$ - $C_4$ , dioxolanil-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, furilo, furil-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tienilo, tiazolilo, piperidinilo, o fenilo eventualmente sustituido con flúor, cloro y/o bromo o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

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> respectivamente eventualmente sustituido con flúor, cloro y/o bromo, alcoxi(C1-C4)-alquilo C1-C4, dioxolanil-alquilo  $C_1$ - $C_4$ , furilo, furil-alquilo  $C_1$ - $C_4$ , tienilo, tiazolilo, piperidinilo, o fenilo eventualmente sustituido con flúor, cloro y/o bromo o alquilo  $C_1$ - $C_4$ ,  $R^{17}$  y  $R^{18}$  también representan juntos alcanodiílo  $C_3$ - $C_6$  o oxaalcanodiílo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> respectivamente eventualmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, fenilo, furilo, un anillo de benceno condensado o con dos sustituyentes que forman junto con el átomo de C al que están unidos un carbociclo de 5 ó 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 respectivamente eventualmente sustituido 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 respectivamente eventualmente sustituido con hidroxilo, ciano, halógeno o alcoxilo C1-C4,

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 respectivamente eventualmente sustituido con flúor, cloro y/o bromo.

X¹ representa nitro, ciano, halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalcoxilo

 $\begin{array}{l} C_1\text{-}C_4,\\ X^2\text{ representa hidrógeno, ciano, nitro, halógeno, alquilo }C_1\text{-}C_4,\text{ haloalquilo }C_1\text{-}C_4,\text{ alcoxilo }C_1\text{-}C_4\text{ o} \end{array}$ haloalcoxilo 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>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

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

$$O = \bigcap_{R^{2d}} \bigcap_{N} \bigcap$$

o de fórmula general (IIe)

$$R^{25} \xrightarrow[R^{26}]{(X^5)_v} R^{22} \xrightarrow[SO_2]{(IIe)}$$

en las que

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

40

5

10

15

20

25

30

35

 $R^{22}$  representa hidrógeno o alquilo  $C_1\text{-}C_4$ ,  $R^{23}$  representa hidrógeno o alquilo  $C_1\text{-}C_4$ ,

R<sup>24</sup> representa hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxilo 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 respectivamente eventualmente sustituido con ciano, halógeno o alcoxilo C<sub>1</sub>-C4, o cicloalquilo C3-C6, cicloalquiloxilo C3-C6, cicloalquiltio C3-C6 o cicloalquilamino C3-C6 respectivamente eventualmente sustituido 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> eventualmente sustituido con ciano, hidroxilo, halógeno o alcoxilo C1-C4, alquenilo C3-C6 o alquinilo C3-C6 respectivamente eventualmente sustituido con ciano o halógeno, o cicloalquilo C3-C6 eventualmente sustituido con ciano, halógeno o alquilo C1-

representa hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> eventualmente sustituido con ciano, hidroxilo, halógeno o alcoxilo 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> respectivamente eventualmente sustituido con ciano o halógeno, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> eventualmente sustituido con ciano, halógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o fenilo eventualmente sustituido con nitro, ciano, halógeno, alquilo  $C_1$ - $C_4$ , haloalquilo  $C_1$ - $C_4$ , alcoxilo  $C_1$ - $C_4$  o haloalcoxilo  $C_1$ - $C_4$ , o junto con  $R^{25}$  representa alcanodiílo  $C_2$ - $C_6$  o oxaalcanodiílo  $C_2\text{-}C_5$  respectivamente eventualmente sustituido con alquilo  $C_1\text{-}C_4$ ,

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>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalcoxilo 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>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

8. Agente según la reivindicación 7, en el que el compuesto que mejora la compatibilidad con plantas de cultivo se selecciona del siguiente grupo de compuestos: cloquintocet-mexilo, fenclorazol-etilo, isoxadifeno-etilo, mefenpir-dietilo, furilazol, fenclorim, cumiluron, dimron o los compuestos

- 9. Agentes de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 u 8, en los que el compuesto que mejora la compatibilidad con plantas de cultivo es cloquintocet-mexilo.
- 30 10. Agentes de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 u 8, en los que el compuesto que mejora la compatibilidad con plantas de cultivo es mefenpir-dietilo.
  - 11. Composición que comprende

5

10

15

20

25

35

У

- al menos un compuesto de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 o un agente de acuerdo con la reivindicación 7 y
- al menos una sal de fórmula (III')

$$\begin{bmatrix} R^{26} & I \\ R^{29} & D & R^{27} \\ R^{28} & R^{27} \end{bmatrix}_{n} R^{30} = (mT)$$

en la que

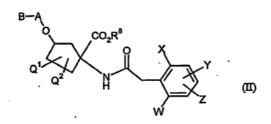
D representa nitrógeno o fósforo,  $R^{26}$ ,  $R^{27}$ ,  $R^{28}$  y  $R^{29}$  independientemente entre sí representan hidrógeno o alquilo  $C_1$ - $C_8$  respectivamente

eventualmente sustituido o alquileno  $C_1$ - $C_8$  mono o poliinsaturado eventualmente sustituido, pudiéndose seleccionar los sustituyentes de halógeno, nitro y ciano,

n representa 1, 2, 3 ó 4,

R<sup>30</sup> representa un anión inorgánico u orgánico.

- 5 12. Composición de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizada porque** contiene al menos un agente que favorece la penetración.
  - 13. Uso de compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 para la preparación de pesticidas y/o herbicidas y/o fungicidas.
- 14. Pesticidas y/o herbicidas y/o fungicidas, caracterizados por un contenido de al menos un compuesto de fórmula
   (I) de acuerdo con la reivindicación 1.
  - 15. Procedimiento para combatir plagas animales y/o crecimento de plantas no deseado y/u hongos, **caracterizado porque** se deja actuar compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 en plagas y/o su hábitat.
  - 16. Uso de compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 para combatir plagas animales y/o crecimento de plantas no deseado y/u hongos.
- 17. Procedimiento para la preparación de pesticidas y/o herbicidas y/o fungicidas, **caracterizado porque** se mezclan compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 con diluyentes y/o sustancias tensioactivas.
  - 18. Procedimiento para combatir el crecimiento de plantas no deseado, **caracterizado porque** se deja actuar un agente de acuerdo con la reivindicación 7 sobre las plantas o su entorno.
  - 19. Uso de un agente de acuerdo con la reivindicación 7 para combatir el crecimiento de plantas no deseado.
- 20. Procedimiento para combatir el crecimiento de plantas no deseado, **caracterizado porque** se deja actuar compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 y el compuesto que mejora la compatibilidad con plantas de cultivo de acuerdo con la reivindicación 7 en sucesión temporalmente próxima de manera separada en las plantas o su entorno.
- 21. Procedimiento para aumentar la acción de pesticidas y/o herbicidas que contienen un principio activo de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 o un agente de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** el agente listo para su uso (caldo de pulverización) se prepara usando una sal de fórmula (III') de acuerdo con la reivindicación 11.
  - 22. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 21, **caracterizado porque** el caldo de pulverización se prepara usando un agente que favorece la penetración.
- 30 23. Compuestos de fórmula (II)



en la que

A, B,  $\dot{Q}^1$ ,  $Q^2$ , W, X, Y, Z y  $R^8$  tienen los significados indicados anteriormente.

24. Compuestos de fórmula (III)

$$Q^{1} \xrightarrow{Q^{2}} Q^{2} \xrightarrow{Q^{2}} X \xrightarrow{X} Y$$

$$Q^{2} \xrightarrow{Q^{2}} X \xrightarrow{X} Y$$

$$Q^{3} \xrightarrow{X} Y$$

$$Q^{3} \xrightarrow{X} Y$$

$$Q^{3} \xrightarrow{X} Y$$

$$Q^{3} \xrightarrow{X} Y$$

$$Q^{4} \xrightarrow{X} Y$$

$$Q^{4} \xrightarrow{X} Y$$

$$Q^{5} \xrightarrow$$

35

en la que A, B, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, W, X, Y, Z y R<sup>8</sup> tienen los significados indicados anteriormente.

# 25. Compuestos de fórmula (XVI)

$$Q^1$$
 $Q^2$ 
 $Q^2$ 
 $Q^3$ 
 $Q^4$ 
 $Q^4$ 

en la que A, B,  $\mathrm{Q}^1,\,\mathrm{Q}^2,\,\mathrm{W},\,\mathrm{X},\,\mathrm{Y}\,\mathrm{y}\,\mathrm{Z}$  tienen los significados indicados anteriormente.