



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 525 014

51 Int. Cl.:

C07D 491/10 (2006.01) C07D 211/94 (2006.01) A01N 43/90 (2006.01)

12 TRADUCCIÓN D

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 18.05.2010 E 10721328 (2)
- (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 15.10.2014 EP 2432785
- (54) Título: Derivados de ácido tetrónico espiroheterocíclicos herbicidas
- (30) Prioridad:

19.05.2009 EP 09160634

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 17.12.2014

73) Titular/es:

BAYER CROPSCIENCE AG (100.0%) Alfred-Nobel-Strasse 50 40789 Monheim , DE

(72) Inventor/es:

BRETSCHNEIDER, THOMAS; FISCHER, REINER; LEHR, STEFAN; MALSAM, OLGA y VOERSTE, ARND

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

DESCRIPCIÓN

Derivados de ácido tetrónico espiroheterocíclicos herbicidas

La presente invención se refiere a nuevos derivados de ácido tetrónico espiroheterocíclicos, a varios procedimientos para su preparación y a su uso como plaguicidas y/o herbicidas. También son objeto de la invención agentes herbicidas selectivos que contienen, por una parte, derivados de ácido tetrónico espiroheterocíclicos y, por otra parte, compuestos que mejoran la tolerancia por parte de las plantas de cultivo.

La presente invención se refiere, además, al aumento de la actividad de agentes fitoprotectores que contienen, en particular, derivados de ácido tetrónico espiroheterocíclicos, mediante la adición de sales de amonio o de fosfonio y, dado el caso, promotores de la penetración, a los agentes correspondientes, a procedimientos para su preparación y a su uso en fitoprotección como insecticidas y/o acaricidas y/o para inhibir la vegetación no deseada.

Se sabe que determinados derivados sustituidos de Δ^3 -dihidrofuran-2-ona poseen propiedades herbicidas (véase el documento DE-A-4 014 420). La síntesis de los derivados de ácido tetrónico que se usan como compuestos de partida (tales como, por ejemplo, 3-(2-metil-fenil)-4-hidroxi-5-(4-fluorofenil)- Δ^3 -dihidrofuranona-(2)) también se describe en el documento DE-A-4 014 420. Compuestos estructurados de forma símilar sin datos sobre una actividad insecticida y/o acaricida son conocidos por la publicación por Campbell y col., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1985, (8) 1567-76. También son conocidos derivados de 3-aril- Δ^3 -dihidrofuranona con propiedades herbicidas, acaricidas e insecticidas por los documentos: EP-A-528 156, EP-A-647 637, WO 95/26 954, WO 96/20 196 (DE 19540736), WO 96/25 395, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/36 868, WO 98/05 638, WO 98/06 721, WO 99/16 748, WO 98/25 928, WO 99/43 649, WO 99/48 869, WO 99/55 673, WO 01/23354, WO 01/74 770, WO 01/17 972, WO 04/024 688, WO 04/080 962, WO 04/111 042, WO 05/092 897, WO 06/000 355, WO 06/029 799, WO 07/048545, WO 07/073856, WO 07/096058, WO 07/121868, WO 07/140881, WO 08/067911, WO 08/083950, WO 09/015801, WO 09/039975. El documento WO 09/049851 divulga pirrolidindionas espiroheterocílicas con un sustituyente oxi. Se han descubierto ahora nuevos compuestos de la fórmula (I)

25 en la que

Α

5

10

15

20

W representa hidrógeno, halógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo dado el caso sustituido, alcoxi, alqueniloxi, haloalquilo, haloalcoxi o ciano,

X representa halógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo dado el caso sustituido, alcoxi, alqueniloxi, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, haloalquilo, haloalcoxi, haloalqueniloxi, nitro o ciano,

Y y Z independientemente uno de otro, representan hidrógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo dado el caso sustituido, alcoxi, halógeno, haloalquilo, haloalcoxi, ciano, nitro, o arilo o hetarilo, en cada caso, dado el caso, sustituidos,

B representa hidrógeno, alquilo, haloalquilo, alcoxialquilo, alcoxialquilo, representa alquenilo, alquinilo, en cada caso, dado el caso, sustituidos, representa cicloalquilo dado el caso interrumpido con heteroátomos, fenilalquilo, hetarilalquilo o representa un grupo latente de G,

t representa el número 0 o 1,

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

en los que

15

30

35

E representa un ion metálico o un ion amonio,

L representa oxígeno o azufre,

5 M representa oxígeno o azufre,

R¹ representa alquilo, alquenilo, alcoxialquilo, alquiltioalquilo o polialcoxialquilo, en cada caso, dado el caso, sustituidos con halógeno o ciano, o representa cicloalquilo o heterociclilo, en cada caso, dado el caso, sustituidos con halógeno, alquilo o alcoxi, o representa fenilo, fenilalquilo, hetarilo, fenoxialquilo o heteriloxialquilo, en cada caso, dado el caso, sustituidos,

10 R² representa alquilo, alquenilo, alcoxialquilo o polialcoxialquilo, en cada caso, dado el caso, sustituidos con halógeno o ciano, o representa cicloalquilo, fenilo o bencilo, en cada caso, dado el caso, sustituidos.

R³, R⁴ y R⁵ independientemente unos de otros, representan alquilo, alcoxi, alquilamino, dialquilamino, alquiltio, alqueniltio o cicloalquiltio, en cada caso, dado el caso, sustituidos con halógeno, o representa fenilo, bencilo fenoxi o feniltio, en cada caso, dado el caso, sustituidos.

R⁶ y R⁷ independientemente uno de otro, representan hidrógeno, representan alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alcoxi, alcoxialquilo en cada caso, dado el caso, sustituidos con halógeno o ciano, o representa fenilo o bencilo, en cada caso, dado el caso, sustituidos, o conjuntamente con el átomo de N al que están unidos forman un ciclo que contiene dado el caso oxígeno o azufre y dado el caso sustituido.

Los grupos G latentes se eligen de modo que puedan disociarse durante o después de usarlos sobre la superficie tratada o las plantas tratadas mediante un proceso bioquímico, químico o físico o una combinación de los mismos, de modo que se obtengan compuestos de la fórmula (I) en los que G representa hidrógeno. Ejemplos de estos procesos incluyen la disociación enzimática, la hidrólisis química y la fotolisis. Los compuestos que portan dichos grupos G ofrecen determinadas ventajas tales como una mejor penetración en la cutícula de las planta tratadas, una mejor tolerancia por parte de las plantas, una mejor compatibilidad o estabilidad en mezclas formuladas que contienen otros herbicidas, protectores de herbicidas, reguladores del crecimiento de las plantas, fungicidas o insecticidas, o una lixiviación en suelos reducida.

Los compuestos de la fórmula (I) también pueden estar presentes, en función del tipo de sustituyentes, como isómeros ópticos o mezclas de isómeros con composiciones diferentes que, dado el caso, pueden separarse del modo habitual. Son objeto de la presente invención tanto los isómeros puros como las mezclas de isómeros, su preparación y su uso, así como los agentes que los contienen. No obstante, en adelante, para simplificar, se hablará siempre de compuestos de la fórmula (II), aunque se refiera tanto a los compuestos puros como también, dado el caso, a mezclas con proporciones diferentes de compuestos isómeros.

Considerando los distintos significados (a), (b), (c), (d), (e), (f) y (g) del grupo G se deducen las estructuras principales siguientes (I-a) a (I-g),

$$\begin{array}{c} X \\ X \\ Y \\ Z \end{array}$$

$$\begin{array}{c} & & & \\$$

$$\begin{array}{c} X \\ X \\ E-O \\ X \\ Z \end{array}$$

en las que

 $A,\,E,\,L,\,M,\,W,\,X,\,Y,\,Z,\,t,\,R^1,\,R^2,\,R^3,\,R^4,\,R^5,\,R^6\,\,y\,\,R^7\,\,tienen\,los\,significados\,indicados\,anteriormente.$

Además, se ha descubierto que los nuevos compuestos de la fórmula (I) se obtienen según uno de los procedimientos que se describen a continuación:

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

en la que

A, t, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente,

si se condensan intramolecularmente

compuestos de la fórmula (II)

5 en la que

A, t, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente,

١

R⁸ representa alquilo (preferentemente alquilo C₁-C₆),

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

- 10 Además se ha descubierto que
 - (B) se obtienen los compuestos de las fórmulas (I-b) mostradas anteriormente, en las que R¹, A, t, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, si se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas (I-a) mostradas anteriormente, en las que A, t, W, X, Y y Z tienen lo significados indicados anteriormente, en cada caso
 - α) con compuestos de la fórmula (III)

$$\mathsf{Hal} \bigvee_{\mathsf{O}} \mathsf{R}^{\mathsf{1}} \tag{III}$$

15

en la que

R1 tiene el significado indicado anteriormente y

Hal representa halógeno (particularmente cloro o bromo)

o

20 ß) con anhídridos de ácidos carboxílicos de la fórmula (IV)

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

en la que

R¹ tiene el significado indicado anteriormente,

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

(C) se obtienen los compuestos de las fórmulas (I-C) mostradas anteriormente, en las que R², A, t, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente y L representa oxígeno, si se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas (I-a) mostradas anteriormente, en las que A, t, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, en cada caso con ésteres del ácido clorofórmico o tioésteres del ácido clorofórmico de la fórmula (V)

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

30 en la que

R² y M tienen los significados indicados anteriormente,

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

(D) se obtienen los compuestos de las fórmulas (I-c) mostradas anteriormente, en las que R², A, t, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente y L representa oxígeno, si se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas (I-a) mostradas anteriormente, en las que A, t, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, en cada caso con ésteres del ácido cloromonotiofórmico o ésteres del ácido cloroditiofórmico de la fórmula (VII)

$$CI \underbrace{\hspace{1cm}}_{S} M-R^2$$
 (VI)

en la que

5

M y R² tienen los significados indicados anteriormente,

10 dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aceptor de ácidos;

(E) se obtienen los compuestos de las fórmulas (I-d) mostradas anteriormente, en las que R³, A, t, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, si se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas (I-a) mostradas anteriormente, en las que A, t, W, X, Y y Z tienen lo significados indicados anteriormente, en cada caso

con cloruros de ácido sulfónico de la fórmula (VII)

$$R^3-SO^2-CI$$
 (VII)

en la que

20

30

R³ tiene el significado indicado anteriormente,

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

(F) se obtienen compuestos de las fórmulas (I-e) mostradas anteriormente, en las que L, R⁴, R⁵, A, t, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, si se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas (I-a) mostradas anteriormente, en las que A, t, W, X, Y y Z tienen lo significados indicados anteriormente, en cada caso

con compuestos de fósforo de la fórmula (VIII)

$$Hal - P$$

$$L R5$$
(VIII)

en la que

25 L, R⁴ y R⁵ tienen los significados indicados anteriormente y

Hal representa halógeno (particularmente cloro o bromo),

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

(G) se obtienen compuestos de las fórmulas (I-f) mostradas anteriormente, en las que E, A, t, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, si se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas (I-a) mostradas anteriormente, en las que A, t, W, X, Y y Z tienen lo significados indicados anteriormente, en cada caso

con compuestos metálicos o aminas de las fórmulas (IX) o (X)

$$R^{10} \sim R^{11}$$
 Me(OR¹⁰)_t (IX)

en las que

Me representa un metal monovalente o divalente (preferentemente un metal alcalino o alcalinotérreo tal

como litio, sodio, potasio, magnesio o calcio)

t representa el número 1 o 2 y

5 R^{10} , R^{11} , R^{12} independientemente unos de otros, representan hidrógeno o alquilo (preferentemente alquilo C_1 - C_8),

dado el caso en presencia de un disolvente,

(H) se obtienen compuestos de las fórmulas (I-g) mostradas anteriormente, en las que L, R⁶, R⁷, A, t, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, si se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas (I-a) mostradas anteriormente, en las que A, t, W, X, Y y Z tienen lo significados indicados anteriormente, en cada caso

(α) con isocianatos o isotiocianatos de la fórmula (XI)

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

en la que

10

25

R⁶ y L tienen los significados indicados anteriormente,

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

15 β) con cloruros de ácido carbámico o cloruros de ácido tiocarbámico de la fórmula (XII)

$$R^6$$
 N CI (XII)

en la que

L, R⁶ y R⁷ tienen los significados indicados anteriormente,

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

20 (Iα) se obtienen compuestos de las fórmulas (I-a) a (I-g) mostradas anteriormente, en las que A, t, G, W, X, Y y Z tienen el significado indicado anteriormente, si se acoplan compuestos de las fórmulas (I-a') a (I-g'), en las que A, t, G, W, X e Y tienen el significado indicado anteriormente y Z' representa preferentemente bromo o yodo

(Jβ) se obtienen compuestos de las fórmulas (I-a) a (I-g) mostradas anteriormente, en las que A, t, G, W, X, Y y Z tienen el significado indicado anteriormente, si se acoplan compuestos de las fórmulas (I-a") a (I-g"), en las que A, t, G, W, X e Z tienen el significado indicado anteriormente e Y representa preferentemente bromo o yodo

con derivados de (het)-arilo capaces de acoplarse, por ejemplo ácidos fenilborónicos de las fórmulas (XIII α) y (XIII β)

$$Z-B$$
 OH
 OH
 OH
 OH
 OH
 OH
 OH

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

Además, se ha descubierto que los nuevos compuestos de la fórmula (I) presentan una actividad muy buena como plaquicidas, preferentemente como insecticidas, acaricidas y/o herbicidas.

- Sorprendentemente, también se ha descubierto ahora que determinados cetoenoles cíclicos sustituidos, al aplicarlos conjuntamente con los compuestos que mejoran la tolerancia por parte de las plantas de cultivo que se describen a continuación (protectores/antídotos) impiden realmente bien un daño a las plantas de cultivo y pueden usarse de modo particularmente ventajoso como preparados en combinación con una acción de amplio espectro para combatir selectivamente plantas no deseadas en cultivos de plantas útiles, tales como, por ejemplo, en cereales, pero también en maíz, soja y arroz.
- También son objeto de la invención agentes herbicidas selectivos que contienen un contenido activo de una combinación de principios activos que comprende como componentes
 - a') al menos un compuesto de la fórmula (I), en la que A, t, G, W, X, Y y Z tienen el significado indicado anteriormente y
 - (b') al menos un compuesto que mejora la toleración por parte de las plantas (protector).
- 20 Los protectores se seleccionan preferentemente del grupo constituido por:
 - S1) Compuestos de la fórmula (S1)

$$(R_A^{-1})_{nA} \longrightarrow \bigcup_{W_A} \bigcap_{R_A^{-2}} (S1)$$

en la que los símbolos e índices tiene los significados siguientes:

n_A es un número natural de 0 a 5, preferentemente de 0 a 3;

25 R_A¹ es halógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), nitro o haloalquilo (C₁-C₄);

 W_A es un resto heterocíclico divalente no sustituido o sustituido del grupo de los heterociclos de cinco miembros de anillo parcialmente insaturados o aromáticos con 1 a 3 heteroátomos de anillo del grupo N y O, estando contenido al menos un N-átomo y como máximo un átomo de O en el anillo, preferentemente un resto del grupo (W_A^{-1}) a (W_A^{-4}) ,

$$R_{A}^{5}$$
 R_{A}^{6}
 R_{A}^{6}
 R_{A}^{6}
 R_{A}^{7}
 R_{A}^{8}
 R_{A}^{8}
 R_{A}^{8}
 R_{A}^{8}
 R_{A}^{9}
 R_{A}^{9}
 R_{A}^{9}
 R_{A}^{9}

 m_A es 0 o 1;

5

15

20

25

30

35

es OR_A³, SR_A³ o NR_A³R_A⁴ o un heterociclo de 3 a 7 miembros saturado o insaturado con al menos un átomo de N y hasta 3 heteroátomos, preferentemente del grupo de O y S, que está unido con el grupo carbonilo de (S1) y que está no sustituido o está sustituido con restos del grupo de alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄) o fenilo dado el caso sustituido, preferentemente un resto de la fórmula OR_A³, NHR_A⁴ o N(CH₃)₂, en particular de la fórmula OR_A³

R_A³ es hidrógeno o un resto hidrocarburo alifático no sustituido o sustituido, preferentemente con un total de 1 a 18 átomos de carbono;

10 R_A^4 es hidrógeno, alquilo (C_1 - C_6), alcoxi (C_1 - C_6) o fenilo sustituido o no sustituido;

 R_A^5 es H, alquilo (C_1 - C_8), haloalquilo (C_1 - C_8), alcoxi (C_1 - C_4)-alquilo (C_1 - C_8), ciano o COOR_A⁹, en la que R_A^9 es hidrógeno, alquilo (C_1 - C_8), haloalquilo (C_1 - C_8), alcoxi (C_1 - C_4)-alquilo (C_1 - C_4), hidroxialquilo (C_1 - C_6), cicloalquilo (C_3 - C_{12}) o tri-alquil (C_1 - C_4)-sililo;

R_A⁶, R_A⁷, R_A⁸ son iguales o diferentes y son hidrógeno, alquilo (C₁-C₈), haloalquilo (C₁-C₈), cicloalquilo (C₃-C₁₂) o fenilo sustituido o no sustituido;

preferentemente:

- a) Compuestos del tipo del ácido diclorofenilpirazolin-3-carboxílico (S1^a), preferentemente compuestos tales como ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-etoxicarbonil)-5-metil-2-pirazolin-3-carboxílico, éster etílico del ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-etoxicarbonil)-5-metil-2-pirazolin-3-carboxílico (S1-1) ("mefenpir-dietilo") y compuestos relacionados, tal como se describen en el documento WO-A-91/07874;
- b) Derivados del ácido diclorofenilpirazolcarboxílico (S1^b) preferentemente compuestos tales como éster etílico del ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-metil-pirazol-3-carboxílico (S1-2), éster etílico del ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-isopropil-pirazol-3-carboxílico (S1-3), éster etílico del ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-(1,1-dimetil-etil)pirazol-3-carboxílico (S1-4) y compuestos relacionados, tal como se describen en los documentos EP-A-333 131 y EP-A-269 806;
- c) Derivados del ácido 1,5-difenilpirazol-3-carboxílico (S1^c), preferentemente compuestos tales como éster etílico del ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-fenilpirazol-3-carboxílico (S1-5), éster metílico del ácido 1-(2-clorofenil)-5-fenilpirazol-3-carboxílico (S1-6) y compuestos relacionados tal como se describen en el documento EP-A-268554;
 - d) Compuestos del tipo de los ácidos triazolcarboxílicos, preferentemente compuestos tales como (éster etílico de) fenclorazol, es decir, el éster etílico del ácido 1-(2,4-diclorofenil)--5-triclorometil-(1H)-1,2,4-triazol-3-carboxílico (S1-7) y compuestos relacionados tal como se describen en los documentos EP-A-174 562 y EP-A-346 620;
 - e) Compuestos del tipo del ácido 5-bencil- o 5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxílico o del ácido 5,5-difenil-2-isoxazolin-3-carboxílico (S1°), preferentemente compuestos tales como éster etílico del ácido 5-(2,4-diclorobencil)-2-isoxazolin-3-carboxílico (S1-8) o éster etílico del ácido 5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxílico (S1-9) y compuestos relacionados, tal como se describen en el documento WO-A-91/08202, o ácido 5,5-difenil-2-isoxazolin-carboxílico (S1-10) o éster etílico del ácido 5,5-difenil-2-isoxazolin-carboxílico (S1-11) ("isoxadifen-etilo") o el éster n-propílico de dicho ácido (S1-12) o el éster etílico del ácido 5-(4-fluorofenil)-5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxílico (S1-13), tal como se describen en la solicitud de patente WO-A-95/07897.
- S2) Derivados de quinolina de la fórmula (S2).

$$(R_B^1)_{nB}$$

$$(S2)$$

en la que los símbolos e índices tienen los significados siguientes:

 R_B^1 es halógeno, alquilo (C_1 - C_4), alcoxi (C_1 - C_4), nitro o haloalquilo (C_1 - C_4);

n_B es un número natural de 0 a 5, preferentemente de 0 a 3;

10 R_B³ es hidrógeno o un resto hidrocarburo alifático no sustituido o sustituido, preferentemente con un total de 1 a 18 átomos de carbono;

R_B⁴ es hidrógeno, alquilo (C₁-C₆), alcoxi (C₁-C₆) o fenilo sustituido o no sustituido;

T_B es una cadena de alcanodiilo (C₁ o C₂), que no está sustituida o está sustituida con uno o dos restos alquilo (C₁-C₄) o con [alcoxi (C₁-C₃)]-carbonilo;

15 preferentemente:

20

25

30

a) Compuestos del tipo del ácido 8-quinolinoxiacético (S2^a), preferentemente éster (1-metilhexílico) del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético ("cloquintocet-mexilo") (S2-1), éster (1,3-dlmetil-but-1-ílico) del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (S2-2), éster 4-alil-oxi-butílico del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (S2-3), éster 1-aliloxi-prop-2-ílico del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (S2-4), éster etílico del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (S2-5), éster metílico del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (S2-7), éster 2-(2-propiliden-iminoxi)-1-etílico del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (S2-8), éster 2-oxo-prop-1-ílico del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (S2-9) y compuestos relacionados tal como se describen en los documentos EP-A-86 750, EP-A-94 349 y EP-A-191 736 o EP-A-0 492 366, así como el ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (S2-10), sus hidratos y sales, por ejemplo sus sales de litio, sodio, potasio, calcio, magnesio, aluminio, hierro, amonio, amonio cuaternario, sulfonio o fosfonio, tal como se describen en el documento WO-A-2002/034048;

b) Compuestos del tipo de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)malónico (S2^b), preferentemente compuestos tales como éster dietílico del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)malónico, éster dialílico del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)malónico, éster metiletílico del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)malónico y compuestos relacionados tal como se describen en el documento EP-A-0 582 198.

S3) Compuestos de la fórmula (S3)

$$R_{c}^{1}$$
 $N_{c}^{R_{c}^{2}}$ (S3)

en la que los símbolos e índices tiene los significados siguientes:

 R_C^{-1} es alquilo (C₁-C₄), haloalquilo (C₁-C₄), alquenilo (C₂-C₄), haloalquenilo (C₂-C₄), cicloalquilo (C₃-C₇), preferentemente diclorometilo;

 R_C^2 , R_C^3 son iguales o diferentes y son hidrógeno, alquilo (C_1 - C_4), alquenilo (C_2 - C_4), alquinilo (C_2 - C_4), haloalquilo (C_1 - C_4), haloalquenilo (C_2 - C_4), alquil (C_1 - C_4)-carbamoil-alquilo (C_1 - C_4), alquenil (C_2 - C_4)-carbamoil-alquilo (C_1 - C_4), alquenil (C_2 - C_4)-carbamoil-alquilo (C_1 - C_4), dioxolanil-alquilo (C_1 - C_4), tiazolilo, furilo, furilalquilo, tienilo, piperidilo, fenilo sustituido o no sustituido, o R_C^2 y R_C^3 forman conjuntamente un

anillo heterocíclico sustituido o no sustituido, preferentemente un anillo de oxazolidina, tiazolidina, piperidina, morfolina, hexahidropirimidina o benzoxazina.

preferentemente:

5

15

principios activos del tipo de las dicloroacetamidas, que a menudo se usan como protectores antes del brote (protectores con actividad en el suelo), tales como, por ejemplo,

"Diclormida" (N,N-dialil-2,2-dicloroacetamida) (S3-1),

"R-29148" (3-dicloracetil-2,2,5-trimetil-1,3-oxazolidina) de la empresa Stauffer (S3-2),

"R-28725" (3-dicloracetil-2,2,5-dimetil-1,3-oxazolidina) de la empresa Stauffer (S3-3),

"Benoxacor" (4-dicloracetil-3,4-dihidro-3-metil-2H-1,4-benzoxazina) (S3-4),

10 "PPG-1292" (N-alil-N-[(1,3-dioxolan-2-il)-metil]-dicloracetamida) de la empresa PPG Industries (S3-5),

"DKA-24" (N-alil-N-[(alilaminocarbonil)-metil]-dicloracetamida) de la empresa Sagro-Chem (S3-6),

"AD-67" o "MON 4660" (3-dicloroacetil-1-oxa-3-aza-espiro[4,5]decano) de la empresa Nitrokemia o Monsanto (S3-7).

"TI-35" (1-dicloroacetil-azepan) de la empresa TRI-Chemical RT (S3-8), "diclonona" (diciclonona) o "BAS145138" o "LAB145138" (S3-9) (3-dicloroacetil-2,5,5-trimetil-1,3-diazabiciclo[4.3.0]nonano) de la empresa BASF, "Furilazol" o "MON 13900" ((RS)-3-dicloroacetil-5-(2-furil)-2,2-dimetil-oxazolidina) (S3-10); así como su isómero (R) (S3-11).

S4) N-acilsulfonamida de la fórmula (S4) y sus sales,

$$R_{D}^{1} = \begin{pmatrix} R_{D}^{3} & (R_{D}^{4})_{mD} \\ S & N \end{pmatrix}$$

$$(S4)$$

$$(R_{D}^{2})_{nD}$$

en la que los símbolos e índices tienen los significados siguientes:

 $20 X_D$ es CH o N;

 R_D^1 es $CO-NR_D^5R_D^6$ o $NHCO-R_D^7$

 R_D^2 es halógeno, haloalquilo (C₁-C₄), haloalcoxi (C₁-C₄), nitro, alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), alquilo (C₁-C₄);

 R_D^3 es hidrógeno, alquilo (C_1-C_4) , alquenilo (C_2-C_4) o alquinilo (C_2-C_4) ;

25 R_D^4 es halógeno, nitro, alquilo (C_1 - C_4), haloalquilo (C_1 - C_4), haloalcoxi (C_1 - C_4), cicloalquilo (C_3 - C_6), fenilo, alcoxi (C_1 - C_4), ciano, alquiltio (C_1 - C_4), alquilsulfinilo (C_1 - C_4), alquilsulfonilo (C_1 - C_4), alcoxicarbonilo (C_1 - C_4) o alquilcarbonilo (C_1 - C_4);

es hidrógeno, alquilo (C_1-C_6) , cicloalquilo (C_3-C_6) , alquenilo (C_2-C_6) , alquinilo (C_2-C_6) , cicloalquenilo (C_5-C_6) , fenilo o heterociclo de 3 a 6 miembros que contiene v_D heteroátomos del grupo de nitrógeno, oxígeno y azufre, estando sustituidos los siete últimos restos mencionados con v_D sustituyentes del grupo de halógeno, alcoxi (C_1-C_6) , haloalcoxi (C_1-C_6) , alquilsulfinilo (C_1-C_2) , alquilsulfonilo (C_1-C_2) , cicloalquilo (C_3-C_6) , alcoxicarbonilo (C_1-C_4) , alquilcarbonilo (C_1-C_4) y fenilo y en caso de restos cíclicos también con alquilo (C_1-C_4) y haloalquilo (C_1-C_4) ;

 R_D^6 es hidrógeno, alquilo (C_1-C_6) , alquenilo (C_2-C_6) o alquinilo (C_2-C_6) , estando sustituidos los tres últimos restos con v_D restos del grupo halógeno, hidroxilo, alquilo (C_1-C_4) , alcoxi (C_1-C_4) y alquiltio (C_1-C_4) , o

R_D⁵ y R_D⁶ conjuntamente con el átomo de nitrógeno que los porta forman un resto pirrolidinilo o piperidinilo;

 R_D^{7} es hidrógeno, alquil (C_1 - C_4)-amino, dialquil (C_1 - C_4)-amino, alquilo (C_1 - C_6), cicloalquilo (C_3 - C_6), estando sustituidos los 2 últimos restos con v_D sustituyentes del grupo halógeno, alcoxi (C_1 - C_4), haloalcoxi (C_1 - C_6) y alquil (C_1 - C_4)-tio y en caso de restos cíclicos también con alquilo (C_1 - C_4) y haloalquilo (C_1 - C_4);

 $5 n_D es 0, 1 o 2;$

 m_D es 1 o 2;

 v_D es 0, 1, 2 o 3;

de los que son preferentes compuestos del tipo de las N-acilsulfonamida, por ejemplo de la fórmula (S4ª) siguiente, que son conocidos, por ejemplo, por el documento WO-A-97/45016

$$R_{D}^{7} \stackrel{N}{\longleftarrow} N \stackrel{O}{\longleftarrow} N \stackrel{O}{\longleftarrow} (R_{D}^{4})_{mD}$$
 (S4a)

en la que

10

20

 R_D^7 es alquilo (C_1 - C_6), cicloalquilo (C_3 - C_6), estando sustituidos los 2 últimos restos con v_D sustituyentes

del grupo halógeno, alcoxi (C₁-C₄), haloalcoxi (C₁-C₆) y alquil (C₁-C₄)-tio y en el caso de restos

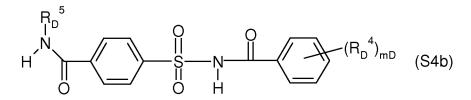
cíclicos también con alquilo (C₁-C₄) y haloalquilo (C₁-C₄);

15 R_D^4 es halógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), CF₃;

m_D 1 o 2;

v_D significa 0, 1, 2 o 3;

así como amidas de ácido acilsulfamoilbenzoico, por ejemplo, de la fórmula (S4^b) siguiente, que son conocidas, por ejemplo, por el documento WO-A-99/16744,



por ejemplo en las que

 R_D^5 = ciclopropilo y (R_D^4) = 2-OMe ("ciprosulfamida", S4-1),

 R_D^5 = ciclopropilo y (R_D^4) = 5-Cl-2-OMe (S4-2),

 R_D^5 = etilo y (R_D^4) = 2-OMe (S4-3),

25 R_D^5 = isopropilo v (R_D^4) = 5-Cl-2-OMe (S4-4) v

 R_{D}^{5} = isopropilo y (R_{D}^{4}) = 2-OMe (S4-5),

У

compuestos del tipo de las N-acilsulfamoilfenilureas de la fórmula (S4°), que son conocidos, por ejemplo, por el documento EP-A365484,

en la que

 R_D^8 y R_D^9 son, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo (C_1 - C_8), cicloalquilo (C_3 - C_8), alquenilo (C_3 - C_8), alquenilo (C_3 - C_8), son, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo (C_1 - C_8), cicloalquilo (C_3 - C_8), alquenilo (C_3 - C_8), alqu

C₆), alquinilo (C₃-C₆),

5 R_D⁴ es halógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), CF₃

m_D significa 1 o 2;

por ejemplo

15

20

1-[4-(N-2-metoxibenzoilsulfamoil)fenil]-3-metilurea,

1-[4-(N-2-metoxibenzoilsulfamoil)fenil]-3,3-dimetilurea,

10 1-[4-(N-4,5-dimetilbenzoilsulfamoil)fenil]-3-metilurea.

S5) Principios activos de la clase de los compuestos hidroxiaromáticos y de los derivados de ácido carboxílico aromático-alifáticos (S5), por ejemplo

éster etílico del ácido 3,4,5-triacetoxibenzoico, ácido 3,5-dimetoxi-4-hidroxibenzoico, ácido 3,5-dihidroxibenzoico, ácido 4-hidroxisalicílico, ácido 4-fluorosalicílico, 1,2-dihidro-2-oxo-6-trifluorometilpiridin-3-carboxamida, ácido 2-hidroxicinámico, ácido 2,4-diclorocinámico, tal como se describen, por ejemplo, en los documentos WO-A-2004/084631, WO-A-2005/015994, WO-A-2005/016001.

S6) Principios activos de la clase de las 1,2-dihidroquinoxalin-2-onas, por ejemplo 1-metil-3-(2-tienil)-1,2-dihidroquinoxalin-2-ona, 1-metil-3-(2-tienil)-1,2-dihidroquinoxalin-2-tiona, clorhidrato de 1-(2-aminoetil)-3-(2-tienil)-1,2-dihidro-quinoxalin-2-ona, 1-[2-(dietilamino)etil]-6,7-dimetil-3-tiofen-2-ilquinoxalin-2(1H)-ona, 1-(2-metilsulfonilaminoetil)-3-(2-tienil)-1,2-dihidro-quinoxalin-2-ona, tal como se describen en el documento WO-A-2005/112630.

S7) Compuestos de la fórmula (S7), tal como se describen en el documento WO-A-1998/38856

$$(R_{E}^{1})_{nE2}$$
 $(P_{E}^{1})_{nE3}$
 $(R_{E}^{2})_{nE3}$
 $(R_{E}^{2})_{nE3}$
 $(R_{E}^{2})_{nE3}$

en la que los símbolos e índices tienen los significados siguientes:

25 R_E¹, R_E² independientemente uno de otro, son alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), haloalquilo (C₁-C₄), alquil (C₁-C₄)-amino, dialquil (C₁-C₄)-amino, nitro;

A_E es COOR_E³ o COSR_E⁴

 R_E^3 , R_E^4 independientemente uno de otro, son hidrógeno, alquilo (C_1 - C_4), alquenilo (C_2 - C_6), alquinilo (C_2 - C_4), cianoalquilo, haloalquilo (C_1 - C_4), fenilo, nitrofenilo, bencilo, halobencilo, piridinilalquilo y alquilamonio,

30 $n_{\rm E}^{1}$ es 0 o 1;

n_E², n_E³ independientemente uno de otro, son 0, 1 o 2,

preferentemente:

ácido difenilmetoxiacético.

éster etílico del ácido difenilmetoxiacético,

éster metílico del ácido difenilmetoxiacético (Nº de registro CAS 41858-19-9) (S7-1).

S8) Compuestos de la fórmula (S8), tal como se describen en el documento WO-A-98/27049

$$(R_{F}^{1})_{nF}$$
 F R_{F}^{3} (S8)

5

15

25

30

en la que

X_F es CH o N;

n_F en el caso de que X_F=N, es un número entero de 0 a 4 y

en el caso de que X_F=CH, es un número entero de 0 a 5,

 $10 \qquad {\sf R_F}^1 \qquad \qquad \text{significa halógeno, alquilo } ({\sf C}_1 - {\sf C}_4), \ \text{haloalquilo } ({\sf C}_1 - {\sf C}_4), \ \text{alcoxi } ({\sf C}_1 - {\sf C}_4), \ \text{haloalcoxi } ({\sf C}_1 - {\sf C}_4), \ \text{nitro, alquilo } ({\sf C}_1 - {\sf C}_2), \ \text{haloalcoxi } ({\sf C}_1 - {\sf C}_2), \ \text{haloalcoxi } ({\sf C}_2 - {\sf C}_3), \ \text{haloalcoxi } ({\sf C}_3 - {\sf C}$

(C₁-C₄)-tio, alquil (C₁-C₄)-sulfonilo, alcoxi (C₁-C₄)-carbonilo o fenilo dado el caso sustituido o fenoxi

dado el caso sustituido.

R_F² es hidrógeno o alquilo (C₁-C₄),

 R_F^3 significa hidrógeno, alquilo (C_1 - C_8), alquenilo (C_2 - C_4), alquinilo (C_2 - C_4) o arilo, estando cada uno de

los restos que contienen C mencionados anteriormente no sustituidos o sustituidos con uno o varios, preferentemente con hasta tres, restos iguales o diferentes del grupo constituido por halógeno y

alcoxi, o sus sales

preferentemente compuestos en los que

X_F es CH,

20 n_F es un número entero de 0 a 2,

 R_F^1 significa halógeno, alquilo (C_1 - C_4), haloalquilo (C_1 - C_4), alcoxi (C_1 - C_4), haloalcoxi (C_1 - C_4);

R_F² significa hidrógeno o alquilo (C₁-C₄),

 R_F^3 significa hidrógeno, alquilo (C_1 - C_8), alquenilo (C_2 - C_4), alquinilo (C_2 - C_4) o arilo, estando cada uno de

los restos que contienen C mencionados anteriormente no sustituidos o sustituidos con uno o varios, preferentemente con hasta tres, restos iguales o diferentes del grupo constituido por halógeno y

alcoxi, o sus sales

S9) Principios activos de la clase de las 3-(5-tetrazolilcarbonil)-2-quinolona (S9), por ejemplo, 1,2-dihidro-4-hidroxi-1-etil-3-(5-tetrazolilcarbonil)-2-quinolona (N° de registro CAS 219479-18-2), 1,2-dihidro-4-hidroxi-1-metil-3-(5-tetrazolilcarbonil)2-quinolona (N° de registro CAS 95855-00-8), tal como se describen en el documento WO-A-1999/000020.

S10) Compuestos de la fórmula (S10^a) o (S10^b)

tal como se describen en los documentos WO-A-2007/023719 y WO-A-2007/023764

$$(R_{G}^{\ 1})_{nG} + (R_{G}^{\ 1})_{nG} + (R_{G}^{\ 1})_{nG} + (R_{G}^{\ 1})_{nG} + (R_{G}^{\ 1})_{nG} + (S10a)$$

$$(S10a) + (S10b)$$

en las que

R_G¹ significa halógeno, alquilo (C₁-C₄), metoxi, nitro, ciano, CF₃, OCF₃.

Y_G, Z_G significan independientemente uno de otro O o S,

n_G significa un número entero de 0 a 4,

5 R_G² significa alquilo (C₁-C₁₆), alquenilo (C₂-C₆), cicloalquilo (C₃-C₆), arilo; bencilo, halobencilo,

 R_G^3 significa hidrógeno o alquilo (C_1 - C_6).

- S11) Principios activos del tipo de los compuestos oxiimino (S11), que son conocidos como desinfectantes de semillas, tales como, por ejemplo "oxabetrinilo" ((Z)-1,3-dioxolan-ilmetoxiimino-(fenil)acetonitrilo) (S11-1), que es conocido como desinfectante y protector de semillas para mijo contra daños por metolaclor,
- 10 "Fluxofenim" (1-(4-clorofenil)-2,2,2-trifluoro-1-etanon-O-(1,3-dioxolan-2-ilmetil)-oxima) (S11-2), que es conocido como desinfectante y protector de semillas para mijo contra daños por metolaclor, y
 - "Ciometrinilo" o "CGA-43089" ((Z)-cianometoxiimino(fenil)acetonitrilo) (S11-3), que es conocido como desinfectante y protector de semillas para mijo contra daños por metolaclor.
- S12) Principios activos de la clase de las isotiocromanonas (S12), tales como, por ejemplo, [(3-oxo-1H-2-benzotiopiran-4(3H)-iliden)metoxi]acetato de metilo (Nº de registro CAS 205121-04-6) (S12-1) y compuestos relacionados del documento WO-A-1998/13361.
 - S13) Uno o varios compuestos del grupo (S13):
 - "Anhídrido naftálico" (anhídrido de ácido 1,8-naftalindicarboxílico) (S13-1), que es conocido como desinfectante y protector de semillas para maíz contra daños por herbicidas de tiocarbamato,
- 20 "Fenclorim" (4.6-dicloro-2-fenilpirimidina) (S13-2), conocido como protector para pretilaclor en arroz sembrado,
 - "Flurazol" (2-cloro-4-trifluorometil-1,3-tiazol-5-carboxilato de bencilo) (S13-3), que es conocido como desinfectante y protector para mijo por daños por alaclor y metolaclor,
 - "CL 304415" (Nº de registro CAS 31541-57-8) (ácido 4-carboxi-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-acético) (S13-4) de la empresa American Cyanamid, que es conocido como protector para maíz contra daños por imidazolinonas,
- 25 "MG 191" (Nº de registro CAS 96420-72-3) (2-diclorometil-2-metil-1,3-dioxolano) (S13-5) de la empresa Nitrokemia, que es conocido como protector para maíz,
 - "MG-838" (Nº de registro CAS 133993-74-5) (1-oxa-4-azaespiro[4.5]decano-4-carboditioato de 2-propenilo) (S13-6) de la empresa Nitrokemia,
 - "Disulfoton" (fosforoditioato de O,O-dietil-S-2-etiltioetilo) (S13-7),
- 30 "Dietolato" (O-fenilfosforotioato de O,O-dietilo) (S13-8),
 - "Mefenato" (metilcarbamato de 4-clorofenilo) (S13-9).
 - S14) Principios activos que además de una actividad herbicida frente a plantas perjudiciales también presenta una actividad protectora en plantas de cultivo tales como arroz, tales como, por ejemplo
- "Dimepiperato" o "MY-93" (S-1-feniletil-piperidin-1-carbotioato de 1-metilo), que es conocido como protector de maíz contra daños por el herbicida molinato,
 - "Daimuron" o "SK 23" (1-(1-metil-1-feniletil)-3-p-tolil-urea), que es conocido como protector para arroz contra daños por el herbicida imazosulfuron,
 - "Cumiluron" = "JC-940" (3-(2-clorofenilmetil)-1-(1-metil-1-feniletil)urea, véase el docuemento JP-A-60087254), que es conocido como protector para arroz contra daños por algunos herbicidas,
- 40 "Metoxifenona" o "NK 049" (3,3'-dimetil-4-metoxi-benzofenona), que es conocido como protector para arroz contra daños por algunos herbicidas,
 - "CSB" (1-bromo-4-(clorometilsulfonil)benceno) de Kumiai, (Nº de registro CAS 54091-06-4), que es conocido como protector contra daños por algunos herbicidas en arroz.
- S15) Principios activos que se usan principalmente como herbicidas, presentando, no obstante, también actividad protectora de plantas de cultivo, por ejemplo

Ácido (2,4-diclorofenoxi)acético (2,4-D),

Ácido (4-clorofenoxi)acético,

Ácido (R,S)-2-(4-cloro-o-toliloxi)propiónico (Mecoprop),

Ácido 4-(2.4-diclorofenoxi)butírico (2.4-DB).

5 Ácido (4-cloro-o-toliloxi)acético (MCPA),

Ácido 4-(4-cloro-o-toliloxi)butírico,

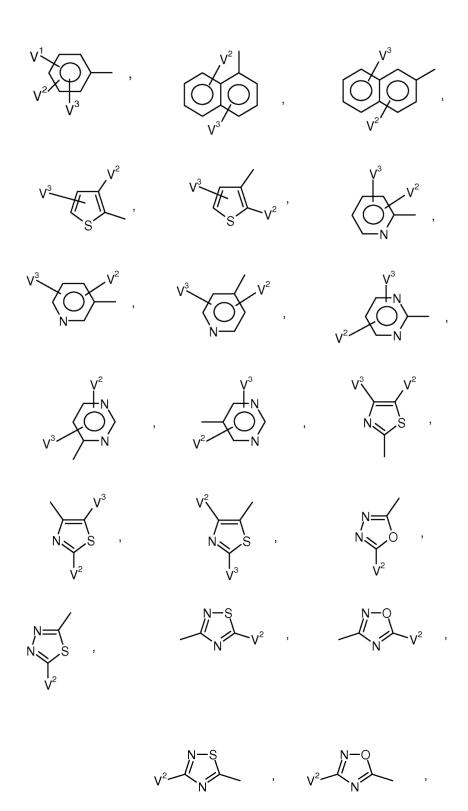
Ácido 4-(4-clorofenoxi)butírico,

30

Ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzoico (Dicamba),

3,6-Dicloro-2-metoxibenzoato de (etoxicarbonil)etilo (Lactidiclor-etilo).

- Como los compuestos que mejoran la tolerancia por parte de las plantas de cultivo [componente (b')] son los más preferentes cloquintocet-mexilo, éster etílico de fenquiorazol, isoxadifen-etilo, mefenpir-dietilo, fenclorim, cumiluron, S4-1 y S4-5, siendo particularmente destacado el mefenpir-dietilo. La ciprosulfamida (S4-1) también se destaca, al igual que el cloquintocet-mexilo
- Se ha descubierto ahora, sorprendentemente, que las combinaciones de principios activos de compuestos de la fórmula general (I) y protectores (antídotos) del grupo (b') mencionado anteriormente para una tolerancia por parte de las plantas útiles muy buena presentan una actividad herbicida particularmente alta y pueden usarse para combatir selectivamente malas hierbas en distintos cultivos, en particular en cereales (sobre todo trigo), pero también en soja, patatas, maíz y arroz.
- A este respecto, puede considerarse sorprendente que de una pluralidad de protectores o antídotos conocidos, que son capaces de antagonizar la actividad perjudicial de un herbicida sobre las plantas de cultivo, sean adecuados, en particular, los compuestos mencionados anteriormente, que neutralizan casi totalmente la actividad perjudicial de compuestos de fórmula (I) sobre las plantas de cultivo, sin influir de forma determinante, a este respecto, sobre la actividad herbicida contra las malas hierbas.
- A este respecto, puede destacarse la actividad particularmente ventajosa de los asociados de combinación del grupo (b') considerados como particularmente preferentes y como los más preferentes, en particular con respecto a la protección de plantas de cereales tales como, por ejemplo, trigo, cebada y centeno, pero también maíz, arroz, como plantas de cultivo.
 - Los compuestos según la invención se definen mediante la fórmula general (I). Los sustituyentes o intervalos preferentes de los restos indicados en las fórmulas mencionadas anteriormente y que se mencionan más adelante se exponen a continuación.
 - W representa preferentemente hidrógeno, halógeno, alquilo C_1 - C_6 , alquenilo C_2 - C_6 , alquinilo C_2 - C_6 , cicloalquilo C_3 - C_6 , dado el caso sustituido de una a dos veces con alquilo C_1 - C_2 , alcoxi C_1 - C_2 , flúor, cloro, trifluorometilo o cicloalquilo C_3 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_4 , haloalcoxi C_1 - C_4 o ciano,
- X representa preferentemente halógeno, alquilo C_1 - C_6 , alquenilo C_2 - C_6 , alquinilo C_2 - C_6 , cicloalquilo C_3 - C_6 , dado el caso sustituido de una a dos veces con alquilo C_1 - C_2 , alcoxi C_1 - C_2 , flúor, cloro, trifluorometilo o cicloalquilo C_3 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_6 , alqueniloxi C_3 - C_6 , alquil C_1 - C_6 -sulfonilo, haloalcoxi C_1 - C_4 , haloalquenil C_3 - C_6 -oxi, nitro o ciano,
- Y y Z independientemente uno de otro, representan preferentemente hidrógeno, halógeno, alquilo C_1 - C_6 , alquenilo C_2 - C_6 , alquinilo C_2 - C_6 , cicloalquilo C_3 - C_6 dado el caso sustituido de una a dos veces con alquilo C_1 - C_2 , alcoxi C_1 - C_2 , flúor, cloro, trifluorometilo o cicloalquilo C_3 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_6 , haloalcoxi C_1 - C_6 , ciano, alquenilo C_2 - C_6 , alquinilo C_2 - C_6 o representa un resto (het)-arilo



pudiendo representar (het)-arilo, en el caso de (het)-arilo, solo uno de los restos Y o Z,

 V^1

5

representa preferentemente hidrógeno, halógeno, alquilo C_1 - C_{12} , alcoxi C_1 - C_6 , alquil C_1 - C_6 -tio, alquil C_1 - C_6 -sulfonilo, haloalquilo C_1 - C_4 , haloalcoxi C_1 - C_4 , nitro, ciano o fenilo, fenoxi, fenoxi-alquilo C_1 - C_4 , fenil-alcoxi C_1 - C_4 , fenil-alquilo C_1 - C_4 o fenil-alquil C_1 - C_4 -tio, en cada caso, dado el caso, sustituidos una o varias veces con halógeno, alquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_4 , haloalcoxi C_1 - C_4 , nitro o ciano,

 $V^2 y V^3$

independientemente uno de otro, representan preferentemente a hidrógeno, halógeno, alquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_4 o haloalcoxi C_1 - C_4 ,

Α

representa preferentemente

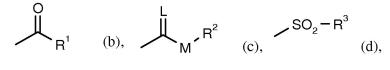
В 5 representa preferentemente hidrógeno, alquilo C_1 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_4 -alquilo C_1 - C_4 , representa alquenilo C_3 - C_6 , alquinilo C_3 - C_6 , en cada caso, dado el caso, sustituidos con halógeno, fenil-alquilo C_1 - C_4 , heteraril-alquilo C_1 - C_4 o cicloalquilo C_3 - C_6 -alquilo C_1 - C_4 , en cada caso, dado el caso, sustituidos, que dado el caso pueden estar interrumpidos con heteroátomos o representa un grupo latente de G,

t

representa preferentemente el número 0 o 1,

10 G

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



en los que

E repre

representa un ion metálico o un ion amonio,

L

representa oxígeno o azufre y

15 M

representa oxígeno o azufre,

 R^1

representa preferentemente alquilo C_1 - C_{20} , alquenilo C_2 - C_{20} , alcoxi C_1 - C_8 -alquilo C_1 - C_8 , alquil C_1 - C_1 -tioalquilo C_1 - C_8 o poli-alcoxi C_1 - C_1 -alquilo C_1 - C_8 , en cada caso, dado el caso, sustituidos con halógeno o ciano o representa cicloalquilo C_3 - C_8 dado el caso sustituido con halógeno, alquilo C_1 - C_6 o alcoxi C_1 - C_6 , en el que, dado el caso, uno o dos grupos metileno no directamente adyacentes están reemplazados por oxígeno y/o azufre,

20

representa fenilo dado el caso sustituido con halógeno, ciano, nitro, alquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_6 o haloalcoxi C_1 - C_6 , alquil C_1 - C_6 -sulfonilo,

representa fenil-alquilo C_1 - C_6 dado el caso sustituido con halógeno, nitro, ciano, alquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_6 o haloalcoxi C_1 - C_6 ,

25

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

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

representa hetariloxi-alquilo C_1 - C_6 de 5 o 6 miembros con uno o dos heteroátomos de la serie de oxígeno, azufre y nitrógeno dado el caso sustituido con halógeno, amino o alquilo C_1 - C_6 ,

30 R²

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 , en cada caso, dado el caso, sustituidos con halógeno o ciano,

 $representa \ cicloalquilo \ C_3-C_8 \ dado \ el \ caso \ sustituido \ con \ halógeno, \ alquilo \ C_1-C_6 \ o \ alcoxi \ C_1-C_6,$

representa fenilo o bencilo sustituidos, dado el caso, respectivamente, con halógeno, ciano, nitro, alquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_6 o haloalcoxi C_1 - C_6 ,

 R^3

representa preferentemente alquilo C_1 - C_8 sustituido, dado el caso, con halógeno, o fenilo o bencilo sustituidos, dado el caso, respectivamente, con halógeno, alquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_4 , haloalcoxi C_1 - C_4 , ciano o nitro,

 R^4 y R^5 independientemente uno de otro, representan preferentemente alquilo C_1 - C_8 , alcoxi C_1 - C_8 , alquil C_1 - C_8 -amino, di-(alquil C_1 - C_8)-amino, alquil C_1 - C_8 -tio o alquenil C_3 - C_8 -tio sustituidos, dado el caso, respectivamente, con halógeno, o representa fenilo, fenoxi o feniltio sustituidos, dado el caso, respectivamente, con halógeno, nitro, ciano, alcoxi C_1 - C_4 , haloalcoxi C_1 - C_4 , alquil C_1 - C_4 -tio, haloalquil C_1 - C_4 -tio, alquilo C_1 - C_4 o haloalquilo C_1 - C_4 .

5

10

25

Х

R⁶ y R⁷ independientemente uno de otro, representan preferentemente hidrógeno, representan alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₈, alcoxi C₁-C₈, alquenilo C₃-C₈ o alcoxi C₁-C₈-alquilo C₂-C₈, en cada caso, dado el caso, sustituidos con halógeno o ciano, representa fenilo o bencilo, en cada caso, dado el caso, sustituidos con halógeno, alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₁-C₈ o alcoxi C₁-C₈ o conjuntamente representan un resto alquileno C₃-C₆ en el que está reemplazado, dado el caso, un grupo metileno por oxígeno o azufre, dado el caso sustituido con alquilo C₁-C₆,

En las definiciones de restos mencionadas anteriormente halógeno representa flúor, cloro, bromo y yodo, en particular flúor, cloro y bromo.

W representa de modo particularmente preferente hidrógeno, cloro, bromo, alquilo C_1 - C_4 , alquenilo C_2 - C_4 , alquilo C_2 - C_4 , cicloalquilo C_3 - C_6 dado el caso sustituido una vez con metilo, etilo, metoxi, flúor, cloro, trifluorometilo o ciclopropilo, alcoxi C_1 - C_4 , haloalquilo C_1 - C_2 o haloalcoxi C_1 - C_2 ,

representa de modo particularmente preferente cloro, bromo, alquilo C_1 - C_4 , alquenilo C_2 - C_4 , cicloalquilo C_3 - C_6 dado el caso sustituido una vez con metilo, etilo, metoxi, flúor, cloro, trifluorometilo o ciclopropilo, alcoxi C_1 - C_4 , haloalquilo C_1 - C_4 , haloalcoxi C_1 - C_4 o ciano,

20 Y y Z independientemente uno de otro, representan de modo particularmente preferente hidrógeno, cloro, bromo, yodo, alquilo C_1 - C_4 , alquenilo C_2 - C_4 , alquinilo C_2 - C_4 , cicloalquilo C_3 - C_6 dado el caso sustituido una vez con metilo, etilo, metoxi, flúor, cloro, trifluorometilo o ciclopropilo, alcoxi C_1 - C_4 , haloalcoxi C_1 - C_4 , haloalcoxi C_1 - C_4 , ciano, alquenilo C_2 - C_4 , alquinilo C_2 - C_4 o representan un resto (het)-arilo,

pudiendo representar (het)-arilo, en el caso de (het)-arilo, solo uno de los restos Y o Z,

V¹ representa de modo particularmente preferente hidrógeno, flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₂, haloalcoxi C₁-C₂, nitro, ciano o fenilo dado el caso sustituido de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₂, haloalcoxi C₁-C₂, nitro o ciano.

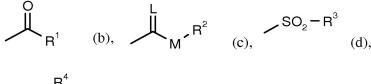
V² y V³ independientemente uno de otro, representan de modo particularmente preferente hidrógeno, flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₂ o haloalcoxi C₁-C₂,

35 B representa de modo particularmente preferente hidrógeno, alquilo C_1 - C_4 , haloalquilo C_1 - C_4 , alcoxi C_1 - C_4 -alquilo C_1 - C_2 , fenil-alquilo C_1 - C_2 , piridil-alquilo C_1 - C_2 o cicloalquil C_3 - C_6 -alquilo C_1 - C_2 , que dado el

caso pueden estar interrumpidos con un átomo de oxígeno, en cada caso, dado el caso sustitidos de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, trifluorometilo, trifluorometoxi, metoxi o etoxi,

t representa de modo particularmente preferente el número 1,

G representa de modo particularmente preferente hidrógeno (a) o uno de los grupos



en los que

Ε representa un ion metálico o un ion amonio,

L representa oxígeno o azufre y

Μ representa oxígeno o azufre,

10 representa de modo particularmente preferente alquilo C₁-C₁₆, alquenilo C₂-C₁₆, alcoxi C₁-C₆-alquilo C₁-C₄, alquilC₁-C₆-tioalquilo C₁-C₄ o poli-alcoxi C₁-C₆-alquilo C₁-C₄, en cada caso, dado el caso, sustituidos de una a tres veces con flúor o cloro o representa cicloalquilo C₃-C₇, en el que dado el caso uno o dos grupos metileno no directamente adyacentes están reemplazados por oxígeno y/o azufre, dado el caso sustituido una o dos veces con flúor, cloro, alquilo C₁-C₅ o alcoxi C₁-C₅,

> representa fenilo dado el caso sustituido de una a tres veces con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, alquilo C_1 - C_4 , alcoxi C_1 - C_4 , haloalquilo C_1 - C_3 o haloalcoxi C_1 - C_3 , alquil C_1 - C_4 -tio o alquil C_1 - C_4 sulfonilo.

> representa fenil-alquilo C₁-C₄ dado el caso sustituido de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃ o haloalcoxi C₁-C₄,

> representa pirazolilo, tiazolilo, piridilo, pirimidilo, furanilo o tienilo, en cada caso, dado el caso, sustituidos de una a dos veces con flúor, cloro, bromo o alquilo C₁-C₄,

> representa fenoxi-alquilo C₁-C₅ dado el caso sustituido una a dos veces con flúor, cloro, bromo o alquilo C_1 - C_4 o piridiloxi-alquilo C_1 - C_5 , pirimidiloxi-alquilo C_1 - C_5 o tiazoliloxi-alquilo C_1 - C_5 , en cada caso, dado el caso, sustituidos de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, amino o alquilo C₁-C₄,

> representa de modo particularmente preferente alquilo C₁-C₁₆, alquenilo C₂-C₁₆, alcoxi C₁-C₆-alquilo C2-C6 o polialcoxi C1-C6-alquilo C2-C6, en cada caso, dado el caso, sustituidos de una a tres veces con flúor o cloro.

> representa cicloalquilo C₃-C₇ dado el caso sustituido de una a dos veces con flúor, cloro, alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄ o

> representa fenilo o bencilo sustituidos, dado el caso, respectivamente, de una a tres veces con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃ o haloalcoxi C₁-C₃,

> representa de modo particularmente preferente alquilo C₁-C₆ dado el caso sustituido de una a tres veces con flúor o cloro, o fenilo o bencilo, en cada caso, dado el caso, sustituidos de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₂, haloalquilo C₁-C₂, ciano o nitro,

> independientemente uno de otro, representan de modo particularmente preferente alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, alguil C₁-C₆-amino, di-(alguil C₁-C₆)-amino, alguil C₁-C₆-tio o alguenil C₃-C₄-tio sustituidos, dado el caso, respectivamente, con flúor o cloro, o representa fenilo, fenoxi o feniltio sustituidos, dado el caso, respectivamente, con flúor, cloro, bromo, nitro, ciano, alcoxi C1-C3, haloalcoxi C₁-C₃, alguil C₁-C₃-tio, haloalguil C₁-C₃-tio, alguilo C₁-C₃ o haloalguilo C₁-C₃.

5

 R^1

15

20

 R^2 25

30

35

 R^3

 R^4 y R^5

40

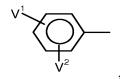
 $R^6 y R^7$

5

independientemente uno de otro, representan de modo particularmente preferente hidrógeno, representan alquilo C_1 - C_6 , cicloalquilo C_3 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , alquenilo C_3 - C_6 o alcoxi C_1 - C_6 -alquilo C_2 - C_6 , en cada caso, dado el caso, sustituidos de una a tres veces con flúor o cloro, representa en cada caso fenilo o bencilo, en cada caso, dado el caso, sustituidos de una a tres veces con flúor, cloro, bromo, haloalquilo C_1 - C_5 , alquilo C_1 - C_5 o alcoxi C_1 - C_5 , o conjuntamente representan un resto alquileno C_3 - C_6 dado el caso sustituido con alquilo C_1 - C_4 , en el que un grupo metileno está reemplazado por oxígeno o azufre.

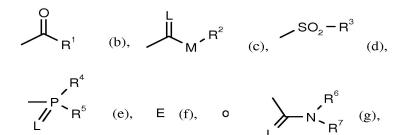
En las definiciones de restos mencionadas como particularmente preferentes, halógeno representa flúor, cloro y bromo, en particular flúor y cloro.

- 10 W representa de modo muy particularmente preferente hidrógeno, cloro, bromo, metilo, etilo, vinilo, etinilo, propinilo, ciclopropilo, metoxi, etoxi o trifluorometilo,
 - X representa de modo muy particularmente preferente cloro, bromo, metilo, etilo, propilo, iso-propilo, vinilo, etinilo, propinilo, ciclopropilo, metoxi, etoxi, trifluorometilo, difluorometoxi, trifluorometoxi o ciano,
- 15 Y y Z, independientemente uno de otro, de modo muy particularmente preferente, representan hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo, metilo, etilo, vinilo, etinilo, propinilo, ciclopropilo, metoxi, trifluorometilo, trifluorometoxi, ciano o un resto fenilo,



pudiendo representar fenilo, en el caso de fenilo, solo uno de los restos Y o Z,

- 20 V¹ representa de modo muy particularmente preferente hidrógeno, flúor o cloro,
 - V² representa de modo muy particularmente preferente hidrógeno, flúor, cloro, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, metoxi, etoxi o trifluorometilo,
 - representa de modo muy particularmente preferente $\begin{array}{c|c} -CH_2\text{-N-O-B} & B\text{-O-N-CH}_2\text{-}, \\ & \text{o} \end{array}$
 - B representa de modo muy particularmente preferente hidrógeno, metilo, etilo, propilo, metoxietilo, etoxietilo, bencilo, ciclopropil-metilo o tetrahidrofuranil-metilo,
 - t representa de modo muy particularmente preferente el número 1,
 - G representa de modo muy particularmente preferente hidrógeno (a) o uno de los grupos



en los que

Α

25

- 30 E representa un ion metálico o un ion amonio,
 - L representa oxígeno o azufre y
 - M representa oxígeno o azufre,
 - R^1 representa de modo muy particularmente preferente alquilo C_1 - C_{10} , alquenilo C_2 - C_{10} , alcoxi C_1 - C_4 -alquilo C_1 - C_2 , alquil C_1 - C_4 -tio-alquilo C_1 - C_2 , en cada caso, dado el caso, sustituidos de una a tres

veces con flúor o cloro o representa cicloalquilo C₃-C₆ dado el caso sustituido una vez con flúor, cloro, metilo, etilo o metoxi, representa fenilo dado el caso sustituido de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, metoxi, etoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi, representa furanilo, tienilo o piridilo, en cada caso, dado el caso, sustituidos una vez con cloro, bromo o metilo,

 R^2

representa de modo muy particularmente preferente alquilo C_1 - C_{10} , alquenilo C_2 - C_{10} o alcoxi C_1 - C_4 -alquilo C_2 - C_4 , en cada caso, dado el caso, sustituidos de una a tres veces con flúor o cloro, o representa ciclopentilo o ciclohexilo, o representa fenilo o bencilo, en cada caso, dado el caso, sustituidos de una a dos veces con flúor, cloro, ciano, nitro, metilo, etilo, metoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi.

 R^3

10

5

representa de modo muy particularmente preferente metilo, etilo, propilo o iso-propilo, en cada caso, dado el caso, sustituidos de una a tres veces con flúor o cloro, o representa fenilo dado el caso sustituido una vez con flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, iso-propilo, terc-butilo, metoxi, etoxi, iso-propoxi, trifluorometilo, trifluorometoxi, ciano o nitro,

15 $R^4 y R^5$

independientemente uno de otro, de modo muy particularmente preferente, representan alcoxi C₁-C₄ o alquil C₁-C₄-tio o representan fenilo, fenoxi o feniltio, en cada caso, dado el caso, sustituidos una vez con flúor, cloro, bromo, nitro, ciano, metilo, metoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi,

 $R^6 y R^7$

independientemente uno de otro, de modo muy particularmente preferente, representan hidrógeno, representan alquilo C_1 - C_4 , cicloalquilo C_3 - C_6 , alcoxi C_1 - C_4 , alquenilo C_3 - C_4 o alcoxi C_1 - C_4 -alquilo C_2 - C_4 , representa fenilo dado el caso sustituido de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, metilo, metoxi o trifluorometilo, o conjuntamente representan un resto alquileno C_5 - C_6 , en el que dado el caso está reemplazado un grupo metileno por oxígeno o azufre.

W

representa de modo especialmente preferente hidrógeno, cloro, bromo, metilo, etilo o metoxi (de forma destacada hidrógeno, metilo o etilo),

25 X

20

representa de modo especialmente preferente cloro, bromo, metilo, etilo o metoxi (de forma destacada metilo o etilo),

YyZ

independientemente uno de otro, representan hidrógeno, cloro, bromo, metilo o representan un resto

$$-\sqrt{\sum_{2}}V^{1}$$

en el que en este caso solo uno de los restos Y o Z puede representar

30

(de forma destacada hidrógeno, metilo o el resto

$$-\sqrt{\sum_{2}}V^{1}$$

en el que en este caso solo uno de los restos Y o Z puede representar

$$-\sqrt{\sum_{v^2}}v^1$$

35 \

representa de modo especialmente preferente flúor o cloro,

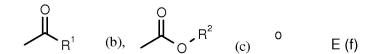
V² representa de modo especialmente preferente hidrógeno, flúor o cloro (de forma destacada hidrógeno),

A representa de modo especialmente preferente

5 t representa de modo especialmente preferente el número 1,

B de modo especialmente preferente hidrógeno, metilo o etilo, (de forma destacada metilo o etilo),

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



(de forma destacada hidrógeno (a) o uno de los grupos (b) o (c)),

10 en los que

20

30

E representa un ion metálico o un ion amonio,

 R^1 representa de modo especialmente preferente alquilo C_1 - C_{10} , alcoxi C_1 - C_4 -alquilo C_1 - C_2 , cicloalquilo C_3 - C_6 , representa fenilo dado el caso sustituido una vez con cloro o representa tienilo, (de forma destacada alquilo C_1 - C_{10})

representa de modo especialmente preferente alquilo C_1 - C_{10} , alquenilo C_2 - C_{10} o representa bencilo, (de forma destacada alquilo C_1 - C_{10})

Las definiciones o explicaciones de los restos indicadas anteriormente indicadas en general o en los intervalos de preferencia pueden combinarse discrecionalmente, es decir también entre los intervalos y los intervalos de preferencia respectivos. Tienen validez para los productos finales, así como para los precursores y productos intermedios correspondientes.

Son preferentes según la invención compuestos de la fórmula (I) en los que está presente una combinación de significados indicados anteriormente como preferentes.

Son particularmente preferentes según la invención compuestos de la fórmula (I) en los que está presente una combinación de significados indicados anteriormente como particularmente preferentes.

Son muy particularmente preferentes según la invención compuestos de la fórmula (I) en los que está presente una combinación de significados indicados anteriormente como muy particularmente preferentes.

Son especialmente preferentes según la invención compuestos de la fórmula (I) en los que está presente una combinación de significados indicados anteriormente como especialmente preferentes.

Se destacan según la invención compuestos de la fórmula (I) en los que hay presente una combinación de significados indicados anteriormente como destacados.

También se destacan compuestos de la fórmula (I) en la que G representa hidrógeno.

Los restos hidrocarburo saturados o insaturados como alquilo, alcanodiilo o alquenilo pueden ser, también en compuestos con heteroátomos, tal como por ejemplo en alcoxi, siempre que sea posible, en cada caso de cadena lineal o ramificados.

Los restos dado el caso sustituidos, a menos de que se indique lo contrario, pueden estar sustituidos una o varias veces, pudiendo ser los sustituyentes en sustituciones múltiples iguales o distintos.

Pueden mencionarse también de forma particular, además de los compuestos mencionados en los ejemplos de preparación los siguientes compuestos de la fórmula (I-a):

$$A = -CH_2-N-O-B$$

Tabla 1

QН

(continuación)

| В | X | W | Υ | Z |
|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|--|------------------------------------|
| CH ₃ | C ₂ H ₅ | C_2H_5 | CI | Н |
| CH ₃ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | Br | Н |
| CH ₃ | C ₂ H ₅ | C_2H_5 | Вг | Н |
| CH ₃ | C ₂ H ₅ | CĪ | CH ₃ | Н |
| CH ₃ | C ₂ H ₅ | Br | CH ₃ | Н |
| CH ₃ | C ₂ H ₅ | CI | CI | Н |
| CH ₃ | C ₂ H ₅ | Br | Br | Н |
| CH ₃ | C ₂ H ₅ | CI | Br | Н |
| CH ₃ | C ₂ H ₅ | Br | CI | Н |
| CH ₃ | OCH ₃ | CH ₃ | CI | Н |
| CH ₃ | OCH ₃ | C ₂ H ₅ | CI | Н |
| CH ₃ | OC ₂ H ₅ | CH ₃ | CI | Н |
| CH ₃ | OC ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | CI | H |
| CH ₃ | CI | OCH ₃ | CH ₃ | H |
| CH ₃ | CI | OC ₂ H ₅ | CH ₃ | H |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CI | Н |
| CH ₃ | CI S | H | CI | CI |
| СПЗ | | | | |
| CH ₃ | CH ₃ | Н | CH ₃ | CH ₃ |
| CH ₃ | CH ₃ | Н | CI | CH ₃ |
| CH ₃ | Br | Н | CI | CH ₃ |
| CH ₃ | Br | H | CH ₃ | CH ₃ |
| CH ₃ | CI | H | Br | CH ₃ |
| CH ₃ | CI | Н | CI | CH ₃ |
| CH ₃ | CH ₃ | Н | Br | CH ₃ |
| CH ₃ | CI | Н | CH ₃ | CI |
| CH ₃ | CH ₃ | Н | Н | CH ₃ |
| CH ₃ | CI | Н | Н | CH ₃ |
| CH ₃ | Br | Н | Н | CH ₃ |
| CH ₃ | CH ₃ | Н | Н | CI |
| CH ₃ | CH ₃ | Н | Н | Br |
| CH_3 | CH ₃ | CH ₃ | CH_3 | CH ₃ |
| CH_3 | CH ₃ | CH ₃ | CH_3 | F |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CI |
| CH_3 | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | Br |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | Н | CI |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | Н | Br |
| CH ₃ | CI | CI | Н | Br |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 4-CI-C ₆ H ₄ | Н |
| CH ₃ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | 4-CI-C ₆ H ₄ | Н |
| CH ₃ | C ₂ H ₅ | С ₂ Н ₅ | 4-CI-C ₆ H ₄ | Н |
| CH ₃ | Cĺ | cH₃ | 4-CI-C ₆ H ₄ | Н |
| CH ₃ | CI | С ₂ Н ₅ | 4-CI-C ₆ H ₄ | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | H | Н | 4-CI-C ₆ H ₄ |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | Н | 4-CI-C ₆ H ₄ |
| CH ₃ | CH ₃ | H | CH ₃ | 4-CI-C ₆ H ₄ |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 4-CI-C ₆ H ₄ |
| CH ₃ | CI | H | H | 4-CI-C ₆ H ₄ |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ | H |
| CH ₃ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ | Н |
| CH ₃ | | | 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ | H |
| 5 113 | C ₂ H ₅ | C_2H_5 | 7-0113-06114 | 11 |

(continuación)

| В | X | W | Υ | Z |
|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|---|--|
| CH ₃ | CI | CH ₃ | 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ | Н |
| CH ₃ | CI | C ₂ H ₅ | 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | H | H | |
| O113 | CH ₃ | | | 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | Н | 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ |
| CH ₃ | CH ₃ | Н | CH ₃ | 4 - CH_3 - C_6H_4 |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | $4-CH_{3}-C_{6}H_{4}$ |
| CH ₃ | CI | Н | Н | 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | $4-CF_3-C_6H_4$ | Н |
| $CH_3^{"}$ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | 4-CF ₃ -C ₆ H ₄ | Н |
| CH ₃ | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | 4-CF ₃ -C ₆ H ₄ | H |
| CH ₃ | | O2H5 | | |
| СП ₃ | CI | CH ₃ | 4-CF ₃ -C ₆ H ₄ | H |
| CH_3 | CI | C ₂ H ₅ | $4-CF_3-C_6H_4$ | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | Н | Н | 4 - CF_3 - C_6H_4 |
| CH ₃ | CH3 | CH ₃ | Н | 4-CF ₃ -C ₆ H ₄ |
| CH_3 | CH ₃ | Н | CH ₃ | 4 - CF_3 - $\mathrm{C}_6\mathrm{H}_4$ |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | $4-CF_3-C_6H_4$ |
| CH ₃ | CI | Н | Н | 4-CF ₃ -C ₆ H ₄ |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 4-OCH ₃ -C ₆ H ₄ | H |
| CH ₃ | | O113 | | |
| CH ₃ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | 4-OCH ₃ -C ₆ H ₄ | H |
| CH ₃ | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | 4 -OCH $_3$ -C $_6$ H $_4$ | Н |
| CH ₃ | CI | CH ₃ | 4 -OCH $_3$ -C $_6$ H $_4$ | Н |
| CH ₃ | CI | C ₂ H ₅ | 4-OCH ₃ -C ₆ H ₄ | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | Н | Н | 4 -OCH $_3$ -C $_6$ H $_4$ |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | Н | 4-OCH ₃ -C ₆ H ₄ |
| CH_3 | CH ₃ | Н | CH ₃ | 4-OCH ₃ -C ₆ H ₄ |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | $4-OCH_3-C_6H_4$ |
| CH ₃ | CI | Н | Н | |
| CH ₃ | | | | 4-OCH ₃ -C ₆ H ₄ |
| CH ₃ | L | Н | Н | Н |
| CH ₃ | I | Н | CH ₃ | Н |
| CH ₃ | 20 | CH ₃ | Н | Н |
| CH ₃ | Ľ | C ₂ H ₅ | Н | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | Н | Н | Ĩ |
| CH ₃ | CH3 | Н | CH ₃ | Ī |
| CH_3 | I | CH ₃ | CH ₃ | Н |
| CH ₃ | Î | C ₂ H ₅ | CH ₃ | H |
| CH3 | T | C ₂ (15 | | |
| CH ₃ | | CH ₃ | CI | H |
| CH ₃ | I, | C ₂ H ₅ | CI | Н |
| CH ₃ | I | CI | CH ₃ | Н |
| CH ₃ | 1 | Н | CH ₃ | CH ₃ |
| CH ₃ | CH ₃ | Н | 1 | Н |
| CH ₃ | C ₂ H ₅ | Н | Ī | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 1 | Н |
| CH_3 | C_2H_5 | CH ₃ | Ĺ | Н |
| CH ₃ | | | Î | н |
| OH3 | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | 1 | |
| CH ₃ | CI | CH ₃ | 1 | H |
| CH ₃ | CI | C ₂ H ₅ | I | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | Н | 1 | CH ₃ |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | Н | 1 |
| CH ₃ | Ī | Н | Н | CH ₃ |
| CH ₃ | C ₂ H ₅ | Н | Н | Н |
| 5 | E 8 | | | |

| | | (continuación |) | |
|--|---|--|---|--|
| В СН ₃ | × | W H | Y H | Z H |
| CH ₃ | \wedge | CH ₃ | Н | Н |
| CH ₃ | \wedge | Н | CH ₃ | Н |
| CH ₃ | \wedge | C ₂ H ₅ | Н | Н |
| CH ₃ | \wedge | CH ₃ | CH ₃ | Н |
| CH ₃ | \wedge | C ₂ H ₅ | CH ₃ | Н |
| CH ₃ | \wedge | CH ₃ | CI | Н |
| CH ₃ | \wedge | C ₂ H ₅ | CI | Н |
| CH ₃ | \wedge | CI | CH ₃ | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | Н | \wedge | Н |
| CH ₃ | C ₂ H ₅ | Н | \wedge | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | \wedge | Н |
| CH ₃ | $\mathrm{C}_2\mathrm{H}_5$ | CH ₃ | \wedge | Н |
| CH ₃ | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | \wedge | Н |
| CH ₃ | CI | CH ₃ | \wedge | Н |
| CH ₃ | CI | C ₂ H ₅ | \wedge | Н |
| $\begin{array}{c} \mathrm{CH_3} \\ \mathrm{CH_3} \end{array}$ | $\begin{array}{c} {\rm CH_3} \\ {\rm CH_3} \\ {\rm CH_3} \\ {\rm CH_3} \\ {\rm C_2H_5} \end{array}$ | ${\rm H}$ ${\rm CH_3}$ ${\rm H}$ ${\rm CH_3}$ ${\rm H}$ ${\rm CH_3}$ ${\rm H}$ ${\rm CH_3}$ ${\rm C_2H_5}$ ${\rm CH_3}$ ${\rm C_2H_5}$ | O-CH ₂ -CF ₃ O-CH ₂ -CF ₃ H H O-CH ₂ -CF ₃ O-CH ₂ -CF ₃ | H H O-CH ₂ -CF ₃ O-CH ₂ -CF ₃ H H O-CH ₂ -CF ₃ |

También pueden mencionarse, además de los compuestos mencionados en los ejemplos, los compuestos siguientes de la fórmula (I):

$$\begin{array}{c|c} OH & X \\ \hline \\ O & W \\ \hline \\ V^3 & V^1 \end{array} \qquad (I)$$

Tabla 2

| В | w | Х | Y | V1 | V ² | V ³ |
|-----------------|---|-----------------|---|-------------------|-----------------------|-----------------------|
| CH ₃ | Н | CI | Н | 2-F | Н | Н |
| CH ₃ | Н | CI | Н | 3-F | Н | Н |
| CH ₃ | Н | CI | Н | 4-F | Н | Н |
| CH ₃ | Н | CI | Н | 2-F | 4-F | Н |
| CH ₃ | Н | CI | Н | 2-F | 4-CI | Н |
| CH ₃ | Н | CI | Н | 2-F | 4-CH ₃ | Н |
| CH ₃ | Н | CI | Н | 2-F | 4-OCH ₃ | Н |
| CH ₃ | Η | CI | Н | 3-F | 4-F | Н |
| CH ₃ | Н | CI | Н | 3-F | 4-CI | Н |
| CH ₃ | Н | CI | Н | 3-F | 4-CH ₃ | Н |
| CH ₃ | Н | CI | Н | 3-F | 4-OCH ₃ | Н |
| CH ₃ | Н | CI | Н | 4-F | 3-Cl | Н |
| CH ₃ | Н | CI | Н | 4-F | 3-CH ₃ | Н |
| CH ₃ | Н | CI | Н | 4-F | 3-OCH ₃ | Н |
| CH ₃ | Н | CI | Н | 2-F | 4-F | 5-F |
| CH ₃ | Η | CI | Н | 2-F | 4-F | 6-F |
| CH ₃ | Н | CI | Н | 2-F | 4-CI | 5-F |
| CH ₃ | Η | CI | Н | 2-F | 5-CI | 4-F |
| CH ₃ | Н | СІ | Н | 3-F | 4-F | 5-F |
| CH ₃ | Η | CI | Н | 3-CI | 4-Cl | Н |
| CH ₃ | Н | CI | Н | 4-CF ₃ | 3-F | Н |
| CH ₃ | Н | CI | Н | 4-CN | Н | Н |
| CH ₃ | Н | CI | Н | 3-CF ₃ | 4-F | Н |
| CH ₃ | Н | CH ₃ | Н | 2-F | Н | Н |
| CH ₃ | Н | CH ₃ | Н | 3-F | Н | Н |
| CH ₃ | Н | CH ₃ | Н | 4-F | Н | Н |
| CH ₃ | Н | CH ₃ | Н | 2-F | 4-F | Н |
| CH ₃ | Н | CH ₃ | Н | 2-F | 4-CI | Н |

(continuación)

| В | W | Х | Υ | V1 | V ² | V 3 |
|-----------------|-----------------|-----------------|---|-------------------|-----------------------|------------|
| CH ₃ | Н | CH ₃ | Н | 2-F | 4-CH ₃ | Н |
| CH ₃ | Н | CH ₃ | Н | 2-F | 4-0CH ₃ | Н |
| CH ₃ | Н | CH ₃ | Н | 3-F | 4 - F | Н |
| CH ₃ | Н | CH ₃ | Н | 3-F | 4-CI | Н |
| CH ₃ | Н | CH ₃ | Н | 3-F | 4-CH ₃ | Н |
| CH ₃ | Н | CH ₃ | Н | 3-F | 4-0CH ₃ | Н |
| CH ₃ | Н | CH ₃ | Н | 4-F | 3-CI | Н |
| CH ₃ | Н | CH ₃ | Н | 4-F | 3-CH ₃ | Н |
| CH ₃ | Н | CH ₃ | Н | 4-F | 3-OCH ₃ | Н |
| CH ₃ | Н | CH ₃ | Н | 2-F | 4-F | 5-F |
| CH ₃ | Н | CH ₃ | Н | 2-F | 4-F | 6-F |
| CH ₃ | Н | CH ₃ | Н | 2-F | 4-CI | 5-F |
| CH ₃ | Н | CH ₃ | Н | 2-F | 5-CI | 4-F |
| CH ₃ | Н | CH ₃ | Н | 3-F | 4-F | 5-F |
| CH ₃ | Н | CH ₃ | Н | 3-CI | 4-CI | Н |
| CH ₃ | Н | CH ₃ | Н | 4-CF ₃ | 3-F | Н |
| CH ₃ | Н | CH ₃ | Н | 4-CN | Н | Н |
| CH ₃ | Н | CH ₃ | Н | 3-CF ₃ | 4-F | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | Н | 2-F | Н | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | Н | 3-F | Н | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | Н | 4-F | Н | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | Н | 2-F | 4-F | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | Н | 2-F | 4-CI | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | Н | 2-F | 4-CH ₃ | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | Н | 2-F | 4-OCH ₃ | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | Н | 3-F | 4-F | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | Н | 3-F | 4-CI | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | Ι | 3-F | 4-CH ₃ | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | Н | 3-F | 4-OCH ₃ | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | H | 4-F | 3-CI | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | Н | 4-F | 3-CH ₃ | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | Н | 4-F | 3-OCH ₃ | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | Н | 2-F | 4-F | 5-F |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | Н | 2-F | 4-F | 6-F |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | Н | 2-F | 4-CI | 5-F |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | Ι | 2-F | 5-CI | 4-F |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | Н | 3-F | 4-F | 5-F |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | Н | 3-CF ₃ | 4-F | Н |

(continuación)

| В | w | х | Υ | V1 | V ² | V ³ |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|--------------------|-----------------------|
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | Н | 3-CI | 4-CI | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | Н | 4-CF ₃ | 3-F | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | Н | 4-CN | Н | Н |
| CH ₃ | Н | CH ₃ | CH ₃ | 2-F | Н | Н |
| CH ₃ | Н | CH ₃ | CH ₃ | 3-F | Н | Н |
| CH ₃ | Н | CH ₃ | CH ₃ | 4-F | Н | Н |
| CH ₃ | Н | CH ₃ | CH ₃ | 2-F | 4-F | Н |
| CH ₃ | Н | CH ₃ | CH ₃ | 2-F | 4-C1 | Н |
| CH ₃ | Н | CH ₃ | CH ₃ | 2-F | 4-CH ₃ | Н |
| CH ₃ | Н | CH ₃ | CH ₃ | 2-F | 4-OCH ₃ | Н |
| CH ₃ | Н | CH ₃ | CH ₃ | 3-F | 4 -F | Н |
| CH ₃ | Н | CH ₃ | CH ₃ | 3-F | 4-C1 | Н |
| CH ₃ | Н | CH ₃ | CH ₃ | 3-F | 4-CH ₃ | Н |
| CH ₃ | Н | CH ₃ | CH ₃ | 3-F | 4-OCH ₃ | Н |
| CH ₃ | Н | CH ₃ | CH ₃ | 4-F | 3-C1 | Н |
| CH ₃ | Н | CH ₃ | CH ₃ | 4-F | 3-CH ₃ | Н |
| CH ₃ | Н | CH ₃ | CH ₃ | 4-F | 3-OCH ₃ | Н |
| CH ₃ | Н | CH ₃ | CH ₃ | 2-F | 4-F | 5-F |
| CH ₃ | Н | CH ₃ | CH ₃ | 2-F | 4-F | 6-F |
| CH ₃ | Н | CH ₃ | CH ₃ | 2-F | 4-CI | 5-F |
| CH ₃ | Н | CH ₃ | CH ₃ | 2-F | 5-CI | 4-F |
| CH ₃ | Н | CH ₃ | CH ₃ | 3-F | 4-F | 5-F |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | Н | 3-CI | 4-CI | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | Н | 4-CF ₃ | 3-F | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | Н | 4-CN | Н | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | Н | 3-CF ₃ | 4-F | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 2-F | Н | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 3-F | Н | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 4-F | Н | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 2-F | 4-F | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 2-F | 4-CI | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 2-F | 4-CH ₃ | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 2-F | 4-OCH ₃ | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 3-F | 4 -F | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 3-F | 4-CI | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 3-F | 4-CH ₃ | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 3-F | 4-OCH ₃ | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 4-F | 3-CI | Н |

(continuación)

| В | w | Х | Υ | V1 | V ² | V 3 |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|-----------------------|------------|
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 4-F | 3-CH ₃ | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 4-F | 3-OCH ₃ | Η |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 2-F | 4-F | 5-F |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 2-F | 4-F | 6-F |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 2-F | 4-CI | 5-F |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 2-F | 5-C1 | 4-F |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 3-F | 4-F | 5-F |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | Н | 3-CI | 4-CI | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | Н | 4-CF ₃ | 3-F | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | Н | 4-CN | Н | Н |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | Н | 3-CF ₃ | 4-F | Н |

Tabla 3 W, X, Y y Z tal como se han indicado en la tabla 1 y

 $B = C_2H_5$

5 Tabla 4 W, X, Y, V¹, V²y V³ como se han indicado en la tabla 2 y

 $B = C_2H_5$

10

15

20

25

30

35

En la literatura ya se ha descrito que la actividad de diferentes principios activos puede aumentarse con la adición de sales de amonio. A este respecto, se trata, no obstante, de sales que actúan como detergentes (por ejemplo, documento WO 95/017817) o sales con sustituyentes alquilo y/o arilo largos, que actúan como permeabilizantes o aumentan la solubilidad del principio activo (por ejemplo, documentos EP-A 0 453 086, EP-A 0 664 081, FR-A 2 600 494, US 4 844 734, US 5 462 912, US 5 538 937, US-A 03/0224939, US-A 05/0009880, US-A 05/0096386). Además el estado de la técnica sólo describe la actividad de determinados principios activos y/o determinadas aplicaciones de los agentes correspondientes. En otros casos más se trata de sales de ácidos sulfónicos, en los que los ácidos mismos actúan provocando parálisis sobre insectos (documento US 2 842 476). Un aumento de la actividad, por ejemplo mediante sulfato de amonio, se describe, por ejemplo, para los herbicidas glifosato, fosfinoticina y para cetoenoles cíclicos sustituidos con fenilo (documentos US 6 645 914, EP-A2 0 036 106, WO 07/068427). Un aumento correspondiente de la actividad en el caso de insecticidas se ha descrito ya mediante el documento WO 07/068428.

El uso de sulfato de amonio como coadyuvante de formulación se describe también para determinados principios activos y determinadas aplicaciones (documento WO 92/16108); no obstante, en estos casos sirve como estabilizante de la formulación, no para aumentar la actividad.

Se ha descubierto ahora también, sorprendentemente, que la actividad de insecticidas y/o acaricidas y/o herbicidas de la clase de los derivados de ácido tetrónico espiroheterocíclicos de la fórmula (I) puede aumentarse claramente por medio de la adición de sales de amonio o fosfonio dando soluciones de aplicación o mediante la introducción de estas sales en una formulación que contiene los derivados de ácido tetrónico espiroheterocíclicos de la fórmula (I). También es objetivo de la presente invención el uso de sales de amonio o de fosfonio para aumentar la actividad de agentes fitoprotectores que contienen los derivados de ácido tetrónico espiroheterocíclicos de la fórmula (I) como principios activos con actividad herbicida y/o insecticida y/o acaricida. También es un objeto de la invención agentes que contienen los derivados de ácido tetrónico espiroheterocíclicos de la fórmula (I) como principios activos con actividad herbicida y/o insecticida y las sales de amonio o de fosfonio que aumentan la actividad y, concretamente, tanto principios activos formulados como también agentes listos para su aplicación (licores para pulverización). Finalmente, también es un objetivo de la invención el uso de este agente para combatir insectos perjudiciales y/o tetraníquidos y/o vegetación no deseada.

Los compuestos de la fórmula (I) poseen una actividad insecticida y/o acaricida y/o herbicida amplia, pero por separado la actividad o la tolerancia por parte de las plantas deja que desear.

Los principios activos pueden usarse en las composiciones según la invención en un intervalo de concentraciones amplio. A este respecto, la concentración de los principios activos en la formulación es habitualmente del 0,1 al 50 % en peso.

Las sales de amonio y de fosfonio, que aumentan según la invención la actividad de agentes fitoprotectores que contienen compuestos de la fórmula (I), se definen mediante la fórmula (III')

$$\begin{bmatrix} R^{26} \\ R^{29} - D + R^{27} \\ R^{28} \end{bmatrix}_{n} R^{30}$$
 (III')

en la que

5

15

25

30

35

40

D representa nitrógeno o fósforo,

D representa preferentemente nitrógeno.

10 R²⁶, R²⁷, R²⁸ y R²⁹ independientemente unos de otros, representan hidrógeno o alquilo C₁-C₈ dado el caso sustituido en cada aparición o alquileno C₁-C₈ mono o poliinsaturado, dado el caso

sustituido, pudiendo seleccionarse los sustituyentes de halógeno, nitro y ciano,

R²⁶, R²⁷, R²⁸ y R²⁹ representan preferentemente, independientemente unos de otros, hidrógeno o alquilo C₁-C₄

dado el caso sustituido en cada aparición, pudiendo seleccionarse los sustituyentes de

entre halógeno, nitro y ciano,

 R^{26} , R^{27} , R^{28} y R^{29} representan de modo particularmente preferente, independientemente unos de otros,

hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, i-butilo, s-butilo o t-butilo,

R²⁶, R²⁷, R²⁸ y R²⁹ representan de modo muy particularmente preferente hidrógeno,

n representa 1, 2, 3 o 4,

20 n representa preferentemente 1 o 2.

R³⁰ representa un anión inorgánico u orgánico,

R³⁰ representa preferentemente hidrogenocarbonato, tetraborato, fluoruro, bromuro, yoduro,

cloruro, monohidrogenofosfato, dihidrogenofosfato, hidrogenosulfato, tartrato, sulfato, nitrato, tiosulfato, tiocianato, formiato, lactato, acetato, propionato, butirato, pentanoato,

citrato u oxalato,

R³⁰ representa de modo particularmente preferente lactato, sulfato, nitrato, tiosulfato,

tiocianato, oxalato o formiato,

R³⁰ representa de modo muy particularmente preferente sulfato.

Según la invención, las combinaciones destacadas de principio activo, sal y promotor de la penetración se enumeran en la tabla siguiente. A este respecto, "promotor de la penetración según ensayo" significa que cada compuesto que actúa como promotor de la penetración en el ensayo para la penetración en la cutícula es adecuado (Baur y col., 1997, Pesticide Science 51, 131-152):

Las sales de amonio y de fosfonio de la fórmula (III') pueden usarse en un intervalo de concentraciones amplio para aumentar la actividad de los agentes fitoprotectores que contienen cetoenoles. En general, las sales de amonio y de fosfonio se usan en el agente fitoprotector listo para su aplicación en una concentración de 0,5 a 80 mmol/l, preferentemente de 0,75 a 37,5 mmol/l, de modo particularmente preferente de 1,5 a 25 mmol/l. En el caso de un producto formulado se elige la concentración de la sal de amonio y/o de fosfonio en la formulación de tal modo que después de diluir la formulación a la concentración de principio activo deseada, esta se encuentre en los intervalos generales, preferentes o particularmente preferentes indicados. A este respecto, la concentración de la sal en la formulación es habitualmente del 1 al 50 % en peso.

En una forma de realización preferente de la invención se añade a los agentes fitoprotectores para aumentar la actividad no solo una sal de amonio y/o fosfonio, sino también un promotor de la penetración. Se considera totalmente sorprendente que en estos casos, mismamente, puede observarse un aumento de la actividad aún mayor. También es un objetivo de la presente invención el uso de una combinación de promotor de la penetración y

sales de amonio o de fosfonio para aumentar la actividad de agentes fitoprotectores que contienen los derivados de ácido tetrónico espiroheterocíclicos de la fórmula (I) como principios activos con actividad herbicida y/o insecticida y/o acaricida. También es un objeto de la invención agentes que contienen los derivados de ácido tetrónico espiroheterocíclicos de la fórmula (I), promotor de la penetración y sales de amonio o de fosfonio y, concretamente, tanto principios activos formulados como también agentes listos para su aplicación (licores para pulverización). Además, es un objetivo de la presente invención, finalmente, el uso de estos agentes para combatir insectos periudiciales.

Como promotores de la penetración se consideran, en el contexto presente, todas las sustancias que se usan habitualmente para mejorar la introducción de principios activos agroquímicos en plantas. Los promotores de la penetración tal como se definen en este contexto pueden penetrar en la cutícula de la planta desde el licor para pulverizar acuoso y/o desde el recubrimiento de pulverización y aumentar la movilidad de los principios activos en la cutícula. Los procedimientos descritos en la literatura (Baur y col., 1997, Pesticide Science 51, 131-152) pueden usarse para determinar esta propiedad.

Como promotores de la penetración se consideran, por ejemplo, alcoxilatos de alcanol. Promotores de la penetración según la invención son alcoxilatos de alcanol de la fórmula (IV')

$$R-O-(-AO)_{V}-R'$$
 (IV')

en la que

5

10

15

R representa un 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,

20 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 de óxido de propileno o restos de óxido de

butileno y

v representa números del 2 al 30.

Un grupo preferente de promotores de la penetración son alcoxilatos de alcanol de la fórmula

25 $R-O-(-EO)_n-R'$ (IV'-a)

en la que

R tiene el significado indicado anteriormente,

R' tiene el significado indicado anteriormente,

EO representa -CH₂-CH₂-O- y

30 n representa números del 2 al 20.

Otro grupo preferente de promotores de la penetración son alcoxilatos de alcanol de la fórmula

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

en la que

R tiene el significado indicado anteriormente,

35 R' tiene el significado indicado anteriormente,

EO representa -CH₂-CH₂-O- y

PO representa

p representa números de 1 a 10 y

40 q representa números de 1 a 10.

Otro grupo preferente de promotores de la penetración son alcoxilatos de alcanol de la fórmula

$$R-O-(-PO-)_r-(EO-)_s-R'$$
 (IV'-c)

en la que

R tiene el significado indicado anteriormente,

5 R' tiene el significado indicado anteriormente,

EO representa -CH₂-CH₂-O- y

PO representa

r representa números del 1 al 10 y

10 s representa números del 1 al 10.

Otro grupo preferente de promotores de la penetración son alcoxilatos de alcanol de la fórmula

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

en la que

R y R' tienen los significados indicados anteriormente,

15 EO representa -CH₂-CH₂-O- y

BO representa

p representa números de 1 a 10 y

q representa números de 1 a 10.

20 Otro grupo preferente de promotores de la penetración son alcoxilatos de alcanol de la fórmula

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

en la que

R y R' tienen los significados indicados anteriormente,

BO representa

25

EO representa -CH₂-CH₂-O- y

r representa números del 1 al 10 y

s representa números del 1 al 10.

Otro grupo preferente de promotores de la penetración son alcoxilatos de alcanol de la fórmula

30
$$CH_3-(CH_2)_t-CH_2-O-(-CH_2-CH_2-O-)_u-R'$$
 (IV'-f)

en la que

R' tiene el significado indicado anteriormente,

t representa números del 8 al 13

u representa números del 6 al 17.

5 En las fórmulas mencionadas anteriormente

R representa preferentemente butilo, i-butilo, n-pentilo, i-pentilo, neopentilo, n-hexilo, i-hexilo, i-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 la fórmula (IV-c) puede mencionarse el alcoxilato de 2-etil-hexilo de la fórmula

en la que

EO representa -CH₂-CH₂-O- y

PO representa

15

У

los números 8 y 6 representan valores promedio.

Como ejemplo de un alcoxilato de alcanol de la fórmula (IV-d) puede mencionarse la fórmula

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

20 en la que EO representa -CH₂-CH₂-O- y

BO representa

У

los números 10, 6 y 2 representan valores promedio.

25 Alcoxilatos de alcanol particularmente preferentes de la fórmula (IV'-f) son compuestos de esta fórmula en la que

t representa números del 9 al 12 y

u representa números del 7 al 9.

De modo muy particularmente preferente se pueden mencionar alcoxilatos de alcanol de la fórmula (IV'-f-1)

$$CH^{3}-(CH^{2})_{t}-CH^{2}-O-(-CH^{2}-CH^{2}-O-)_{u}-H$$
 (IV'-f-1)

30 en la que

- t representa el valor promedio 10,5 y
- u representa el valor promedio 8,4.

20

25

30

35

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

Los alcoxilatos de alcanol de las fórmulas indicadas son conocidos y están parcialmente disponibles comercialmente o pueden prepararse según procedimientos conocidos (véanse los documentos WO 98/35 553, WO 00/35 278 y EP-A 0 681 865).

Como promotores de la penetración se consideran también sustancias que promueven la disponibilidad de los compuestos de la fórmula (I) en el recubrimiento de pulverizado. A los mismos pertenecen, por ejemplo, aceites minerales o vegetales. Como aceites se consideran todos los aceites minerales o vegetales, dado el caso modificados, que pueden usarse en agentes agroquímicos habituales. Se pueden mencionar, por ejemplo, aceite de girasol, aceite de colza, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de nabo, aceite de granos de maíz, aceite de semillas de algodón y aceite de soja o los ésteres de los aceites mencionados. Son preferentes aceite de colza, aceite de girasol y sus ésteres metílicos o etílicos.

La concentración de promotores de la penetración en el agente según la invención puede variar en un intervalo amplio. En el caso de un agente fitoprotector formulado varía, en general, del 1 al 95 % en peso, preferentemente del 1 al 55 % en peso, de modo particularmente preferente del 15 al 40 % en peso. En los agentes listos para la aplicación (caldos para pulverización) la concentración varía, en general, entre 0,1 y 10 g/l, preferentemente entre 0,5 y 5 g/l.

Los agentes fitoprotectores según la invención pueden contener también otros componentes, por ejemplo tensioactivos o coadyuvantes de dispersión o emulsionantes.

Como tensioactivos o coadyuvantes de la dispersión no iónicos se consideran todas las sustancias de este tipo que se pueden usar habitualmente en agentes agroquímicos. Pueden mencionarse preferentemente copolímeros de bloque de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno), polietilenglicoléteres de alcoholes lineales, productos de reacción de ácidos grasos con óxido de etileno y/u óxido de propileno, además de poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona, polímero mixto de poli(alcohol vinílico) y polivinilpirrolidona y copolímero de ácido (met)acrílico y ésteres de ácido (met)acrílico, además de etoxilato de alquilo y etoxilato de alquilarilo, que dado el caso pueden estar fosfatados y dado el caso neutralizados con bases, pudiendo mencionarse, por ejemplo, etoxilato de sorbitol, así como derivados de polioxialquilenamina.

Como tensioactivos no iónicos se consideran todas las sustancias de este tipo que pueden usarse habitualmente en agentes agroquímicos. Son preferentes sales de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos de ácidos alquilsulfónicos o ácidos alquilarilsulfónicos.

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

Como aditivos que pueden estar incluidos en las formulaciones según la invención se consideran emulsionantes, antiespumantes, conservantes, antioxidantes, colorantes y materiales de carga inertes.

- 40 Emulsionantes preferentes son nonilfenoles etoxilados, productos de reacción de alquilfenoles con óxido de etileno y/u óxido de propileno, arilalquilfenoles, además de arilalquilfenoles etoxilados y propoxilados, así como etoxilatos o etoxi-propoxilatos de arilalquilo sulfatados o fosfotados, pudiendo mencionarse, por ejemplo, derivados de sorbitán, tales como, por ejemplo, ésteres de ácido graso de poli(óxido de etileno)-sorbitán y ésteres de ácido graso de sorbitán.
- 45 Si se usa, por ejemplo, según el procedimiento (A) éster etílico del ácido O-[(2,4,6-trimetil)-fenilacetil]-4-hidroxi-1-metoxipiperidin-4-carboxílico como material de partida, puede expresarse el transcurso del procedimiento según la invención por medio del esquema de reacción siguiente:

Si se usan, por ejemplo, según el procedimiento (Bα) 8-etoxi-3-[(4-cloro-2,6-dimetil)-fenil]-1-oxa-8-azaespiro[4,5]decano-2,4-diona o su enol y cloruro de pivaloílo como materiales de partida, puede expresarse el transcurso del procedimiento según la invención por medio del esquema de reacción siguiente:

$$H_5C_2 \xrightarrow{OH} \xrightarrow{CH_3} \xrightarrow{CH_3}$$

Si se usan, por ejemplo, según el procedimiento (B) (variante ß) 8-metoxi-3-[(2,4-dicloro)-fenil]-1-oxa-8-azaespiro[4,5]decano-2,4-diona o su enol y anhídrido acético como compuestos de partida, puede expresarse el transcurso del procedimiento según la invención por medio del esquema de reacción siguiente:

5

$$H_3C-O$$
 H_3C-O
 H

10 Si se usan, por ejemplo, según el procedimiento (C) 8-metoxi-3-[(2,4-dicloro-6-metil)-fenil]-1-oxa-8-azaespiro[4,5]decano-2,4-diona o su enol y éster etílico del ácido clorofórmico como compuestos de partida, puede expresarse el transcurso del procedimiento según la invención por medio del esquema de reacción siguiente:

Si se usan, por ejemplo, según el procedimiento (D) 8-etoxi-3-[(2,4,6-trimetil)-fenil]-1-oxa-8-azaespiro[4,5]decano-2,4-diona o su enol y éster metílico del ácido cloromonotiofórmico como productos de partida, puede expresarse el transcurso del procedimiento según la invención por medio del esquema de reacción siguiente:

$$\begin{array}{c|c} & & & & \\ & &$$

5 Si se usan, por ejemplo, según el procedimiento (E) 8-metoxi-3-[(2,4,6-trimetil)-fenil]-1-oxa-8-azaespiro[4,5]decano-2,4-diona o su enol y cloruro del ácido metanosulfónico como productos de partida, puede expresarse el transcurso del procedimiento según la invención por medio del esquema de reacción siguiente:

$$H_{3}C \xrightarrow{OH} \xrightarrow{CH_{3}} CH_{3} \xrightarrow{Base} H_{3}C \xrightarrow{O} CH_{3} \xrightarrow{O-SO_{2}CH_{3}} CH_{3}$$

Si se usan, por ejemplo, según el procedimiento (F) 8-etoxi-3-[(2,4-dicloro-6-metil)-fenil]-1-oxa-8-10 azaespiro[4,5]decano-2,4-diona o su enol y (éster 2,2,2-trifluoroetílico) del cloruro del ácido metanotiofosfónico como productos de partida, puede expresarse el transcurso del procedimiento según la invención por medio del esquema de reacción siguiente:

Si se usan, por ejemplo, según el procedimiento (G) 8-metoxi-3-[(2,3,4,6-tetrametil)-fenil]-1-oxa-8-15 azaespiro[4,5]decano-2,4-diona o su enol y NaOH como componentes, puede expresarse el transcurso del procedimiento según la invención por medio del esquema de reacción siguiente:

Si se usan, por ejemplo, según el procedimiento (H) (variante α) 8-metoxi-3-[(2,4,5-trimetil)-fenil]-1-oxa-8-azaespiro[4,5]decano-2,4-diona o su enol e isocianato de etilo como productos de partida, puede expresarse el transcurso del procedimiento según la invención por medio del esquema de reacción siguiente:

5 Si se usan, por ejemplo, según el procedimiento (H) (variante ß) 8-metoxi-3-[(2,4,6-trimetil)-fenil]-1-oxa-8-azaespiro[4,5]decano-2,4-diona o su enol y cloruro del ácido dimetilcarbámico como productos de partida, puede expresarse el transcurso del procedimiento según la invención por medio del esquema de reacción siguiente:

Si se usan, por ejemplo, según el procedimiento (Iß) 8-metoxi-3-[(4-bromo-2,6-dimetil)-fenil]-1-oxa-8azaespiro[4,5]decano-2,4-diona o su enol y ácido 4-clorofenilborónico como productos de partida, puede expresarse el transcurso del procedimiento según la invención por medio del esquema de reacción siguiente:

Los compuestos necesarios como materiales de partida en el procedimiento (A) según la invención de la fórmula (II)

$$A \xrightarrow{\text{CO}_2 \mathbb{R}^8} \bigcirc X \qquad \qquad X \qquad \qquad Y \qquad \qquad \text{(II)}$$

15 en la que

A, t, W, X, Y, Z y R^8 tienen los significados indicados anteriormente, son nuevos.

Los ésteres de ácido acilhidroxicarboxílico de la fórmula (II) se obtienen, por ejemplo, si se acilan derivados de ácido hidroxicarboxílico de la fórmula (XIV)

$$A \longrightarrow CO_2R^8$$
 (XIV)

en la que

5 A, t y R⁸ tienen los significados indicados anteriormente,

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

$$\begin{array}{c} X \\ \\ Z \end{array} \begin{array}{c} X \\ \\ COU \end{array} \hspace{1cm} (XV)$$

en la que

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

10 l

20

30

35

40

representa un grupo saliente introducido mediante reactivos de activación de ácido carboxílico tales como carbonildiimidazol, carbonildiimidas (tales como, por ejemplo, diciclohexilcarbodiimida), reactivos de fosforilación (tales como, por ejemplo, POCl₃, BOP-Cl), agentes de halogenación tales como, por ejemplo, cloruro de tionilo, cloruro de oxalilo, fosgeno o ésteres del ácido clorofórmico,

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

Los compuestos de la fórmula (XIV) son nuevos. Los derivados de ácido fenilacético de la fórmula (XV) son conocidos por las solicitudes de patente citadas al principio o pueden prepararse con los procedimientos descritos en las mismas.

Los halogenuros de ácido de la fórmula (III), anhídridos de ácido carboxílico de la fórmula (IV), ésteres de ácido clorofórmico o tioésteres de ácido clorofórmico de la fórmula (V), ésteres de ácido cloromonotiofórmico o ésteres de ácido cloroditiofórmico de la fórmula (VII), cloruros de ácido sulfónico de la fórmula (VIII), compuestos de fósforo de la fórmula (VIII) e hidróxidos metálicos, alcóxidos metálicos o aminas de las fórmulas (IX) y (X) e isocianatos de la fórmula (XI) y cloruros de ácidos carbámicos de la fórmula (XII) y ácidos borónicos de la fórmula (XIII), necesarios para la realización de los procedimientos (B), (C), (D), (E), (F), (G), (H) e (I) además como compuestos de partida, son compuestos de la química orgánica o inorgánica conocidos en general.

25 Los compuestos de las fórmulas (I-a' - I-g') y (I-a" - I-g") pueden prepararse según los procedimientos A a H descritos.

Los compuestos de las fórmulas (XIIIα) y (XIIIβ) son conocidos por la literatura.

El procedimiento (A) está caracterizado porque se someten a una condensación intramolecular en presencia de un diluyente y en presencia de una base compuestos de la fórmula (II), en la que A, t, W, X, Y, Z y R⁸ tienen los significados indicados anteriormente.

Como diluyentes pueden usarse, para el procedimiento (A) según la invención, todos los disolventes orgánicos inertes frente a los participantes en la reacción. Se pueden usar preferentemente hidrocarburos tales como tolueno y xileno, además de éteres tales como dibutiléter, tetrahidrofurano, dioxano, glicoldimetiléter y diglicoldimetiléter, además de disolventes polares tales como dimetilsulfóxido, sulfolano, dimetilformamida y N-metil-pirrolidona, así como alcoholatos tales como metanol, etanol, propanol, iso-propanol, butanol, iso-butanol y terc-butanol.

Como bases (agentes de desprotonación) pueden usarse para la realización del procedimiento (A) según la invención todos los aceptores de protones habituales. Se pueden usar preferentemente óxidos, hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos, 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 también pueden usarse en presencia de catalizadores de transferencia de fase tales como, por ejemplo, cloruro de

trietilbencilamonio, bromuro de tetrabutilamonio, Adogen 464 (= cloruro de metiltrialquil (C_8 - C_{10})-amonio o TDA 1 (=tri-(metoxietoxietil)-amina). También pueden usarse metales alcalinos tales como sodio o potasio. También pueden usarse amidas e hidruros de metales alcalinos y alcalinotérreos tales como amida de sodio, hidruro de sodio e hidruro de calcio y, además, también alcoholatos de metales alcalinos, tales como metilato de sodio, etilato de sodio y terc-butilato de potasio.

La temperatura de reacción puede variarse en la realización del procedimiento (A) según la invención dentro de un intervalo amplio. En general se opera a temperaturas de entre -75 °C y 200 °C, preferentemente entre -50 °C y 150 °C. El procedimiento (A) según la invención se lleva a cabo, en general, a presión normal.

Para la realización del procedimiento (A) según la invención se introducen los componentes de reacción de la fórmula (II) y las bases de desprotonación en general en cantidades equimolares a aproximadamente el doble de las equimolares. No obstante, también es posible usar uno u otro componente en un gran exceso (hasta 3 moles).

5

25

30

40

45

El procedimiento (B_α) está caracterizado porque se hacen reaccionar compuestos de la fórmula (I-a) en cada caso con halogenuros de ácido carboxílico de la fórmula (III) dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aceptor de ácidos.

Como diluyentes pueden usarse para el procedimiento (B_α) según la invención todos los disolventes orgánicos inertes frente a los halogenuros de ácido. Pueden usarse, preferentemente, hidrocarburos tales como gasolina, benceno, tolueno, xileno y tetralina, además de halohidrocarburos tales como cloruro de metileno, cloroformo, tetraclorocarbono, clorobenceno y o-diclorobenceno, además de cetonas tales como acetona y metilisopropilcetona, además de éteres tales como dietiléter, tetrahidrofurano y dioxano, además de ésteres de ácidos carboxílicos tales
 como acetato de etilo, y también disolventes muy polares tales como dimetilsulfóxido y sulfolano. Si la estabilidad de hidrólisis del halogenuro de ácido lo permite, la reacción también puede llevarse a cabo en presencia de aqua.

Como aceptores de ácidos se consideran para la reacción según el procedimiento (B_{α}) según la invención todas los aceptores de ácidos habituales. Se pueden usar preferentemente aminas terciarias tales como trietilamina, piridina, diazabiciclooctano (DABCO), diazabicicloundecano (DBU), diazabiciclononeno (DBN), base de Hünig y N,N-dimetilanilina, además de óxidos de metales alcalinotérreos tales como óxido de magnesio y óxido de calcio, además de carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos 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.

En el procedimiento (B_{α}) según la invención, la temperatura de reacción puede variarse dentro de un intervalo amplio. En general, se opera a temperaturas de entre -20 °C y 150 °C, preferentemente a temperaturas de entre 0 °C y 100 °C.

En la realización del procedimiento (B_{α}) según la invención se usan los materiales de partida de la fórmula (I-a) y el halogenuro de ácido carboxílico de la fórmula (III) en general, en cada caso, en cantidades próximas a las cantidades equivalentes. No obstante, también es posible, usar el halogenuro de ácido carboxílico en un gran exceso (hasta 5 moles). El procesamiento se realiza según procedimientos habituales.

35 El procedimiento (B_ß) está caracterizado porque se hacen reaccionar compuestos de la fórmula (I-a) en cada caso con hidruros de ácido carboxílico de la fórmula (III) dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aceptor de ácidos.

Como diluyentes pueden usarse en el procedimiento (B_B) según la invención, preferentemente, los diluyentes que se consideran preferentemente para el uso de halogenuros de ácidos. Por lo demás, también puede actuar simultáneamente como diluyente un anhídrido de ácido carboxílico usado en exceso.

Como aceptor de ácidos que, dado el caso, se usa se consideran para el procedimiento ($B_{\rm B}$) preferentemente cualquier aceptor de ácidos que también se considere preferentemente en el uso de halogenuros de ácidos.

En el procedimiento (B_B) según la invención, la temperatura de reacción puede variarse dentro de un intervalo amplio. En general, se opera a temperaturas de entre -20 °C y 150 °C, preferentemente a temperaturas de entre 0 °C y 100 °C.

En la realización del procedimiento $(B_{\mathbb{S}})$ según la invención se usan los materiales de partida de la fórmula (I-a) y el anhídrido de ácido carboxílico de la fórmula (IV) en general, en cada caso, en cantidades próximas a las cantidades equivalentes. No obstante, también es posible, usar el anhídrido de ácido carboxílico en un gran exceso (hasta 5 moles). El procesamiento se realiza según procedimientos habituales.

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

El procedimiento (C) está caracterizado porque se hacen reaccionar compuestos de la fórmula (I-a) en cada caso con ésteres de ácido clorofórmico de la fórmula (V) dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aceptor de ácidos.

- Como aceptores de ácidos se consideran para el procedimiento (C) según la invención todas los aceptores de ácidos habituales. Se pueden usar preferentemente aminas terciarias tales como trietilamina, piridina, DABCO, DBU, DBN, base de Hünig y N,N-dimetil-anilina, además de óxidos de metales alcalinotérreos tales como óxido de magnesio y óxido de calcio, además de carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos 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 diluyentes pueden usarse, para el procedimiento (C) según la invención, todos los disolventes orgánicos inertes frente a los ésteres de ácido clorofórmico o tiolésteres de ácido clorofórmico. Pueden usarse, preferentemente, hidrocarburos tales como gasolina, benceno, tolueno, xileno y tetralina, además de halohidrocarburos tales como cloruro de metileno, cloroformo, tetraclorocarbono, clorobenceno y o-diclorobenceno, además de cetonas tales como acetona y metilisopropilcetona, además de éteres tales como dietiléter, tetrahidrofurano y dioxano, además de ésteres de ácidos carboxílicos tales como acetato de etilo, y también disolventes muy polares tales como dimetilsulfóxido y sulfolano.
 - La temperatura de reacción puede variarse en la realización del procedimiento (C) según la invención dentro de un intervalo amplio. La temperatura de reacción se encuentra, en general, entre -20 °C y +100 °C, preferentemente entre 0 °C y 50 °C.
- 20 El procedimiento (C) según la invención se lleva a cabo, en general, a presión normal.

25

50

- En la realización del procedimiento (C) según la invención se usan los materiales de partida de la fórmula (I-a) y los ésteres de ácido clorofórmico o tiolésteres de ácido clorofórmico de la fórmula (V) correspondientes, en general, en cada caso, en cantidades próximas a las cantidades equivalentes. No obstante, también es posible, usar uno u otro componente en un gran exceso (hasta 2 moles). El procesamiento se realiza según procedimientos habituales. En general, se opera de tal modo que las sales precipitadas se retiran y la mezcla de reacción remanente se concentra eliminado el diluyente.
- El procedimiento (D) según la invención está caracterizado porque se hacen reaccionar compuestos de la fórmula (I-a) en cada caso con compuestos de la fórmula (VI) dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aceptor de ácidos.
- Para el procedimiento de preparación (D) se hace reaccionar por mol del compuesto de partida de la fórmula (I-a) aproximdamente 1 mol de éster de ácido cloromonotiofórmico o de éster de ácido cloroditiofórmico de la fórmula (VI) a de 0 a 120 °C, preferentemente a de 20 a 60 °C.
 - Como diluyentes que se usan, dado el caso, se consideran todos los disolventes orgánicos polares inertes tales como éteres, amidas, sulfonas, sulfóxidos, pero también haloalcanos.
- 35 Se usan preferentemente dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano, dimetilformamida, éster etílico del ácido acético o cloruro de metileno.
 - Si se obtiene en una forma de realización preferente mediante la adición de agentes de desprotonación fuertes (tales como, por ejemplo, hidruro de sodio o terc-butilato de potasio) la sal enolato de los compuestos (I-a), puede renunciarse a la adición adicional de aceptores de ácidos.
- Como bases pueden usarse en el procedimiento (D) todos los aceptores de protones habituales. Se pueden usar preferentemente hidruros de metales alcalinos, alcoholatos de metales alcalinos, carbonatos o hidrogenocarbonatos de metales alcalinos o alcalinotérreos o bases de nitrógeno. Pueden mencionarse, 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), diazabiciclononas (DBN) y diazabicicloundeceno (DBU).
 - La reacción puede llevarse a cabo a presión normal o a presión elevada, preferentemente se opera a presión normal. El procesamiento se realiza según procedimientos habituales.
 - El procedimiento (E) según la invención está caracterizado porque se hacen reaccionar compuestos de la fórmula (I-a) en cada caso con cloruros de ácido sulfónico de la fórmula (VII) dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aceptor de ácidos.

Para el procedimiento de preparación (E) se hace reaccionar por mol del compuesto de partida de la fórmula (I-a) aproximadamente 1 mol de cloruro de ácido sulfónico de la fórmula (VII) a de -20 a 150 °C, preferentemente a de 0 a 70 °C.

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

Como diluyentes se consideran 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.

Se usan preferentemente dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano, dimetilformamida, éster etílico del ácido acético, cloruro de metileno.

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

Si se usan aceptores de ácidos, se consideran las bases inorgánicas u orgánicas habituales, por ejemplo, se pueden mencionar hidróxido de sodio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, piridina y trietilamina.

La reacción puede llevarse a cabo a presión normal o a presión elevada, preferentemente se opera a presión normal. El procesamiento se realiza según procedimientos habituales.

El procedimiento (F) según la invención está caracterizado porque se hacen reaccionar compuestos de la fórmula (I-a) en cada caso con compuestos de fósforo de la fórmula (VIII) dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aceptor de ácidos.

En el procedimiento de preparación (F) se hacen reaccionar para obtener compuestos de la fórmula (I-e) por 1 mol de compuestos (I-a) 1 a 2, preferentemente 1 as 1,3 moles del compuesto de fósforo de la fórmula (VIII) a temperaturas de entre -40 $^{\circ}$ C y 150 $^{\circ}$ C, preferentemente de entre -10 y 110 $^{\circ}$ C.

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

5

15

25

35

40

45

Como diluyentes se consideran todos los disolventes orgánicos polares inertes tales como éteres, ésteres de ácidos carboxílicos, hidrocarburos halogenados, cetonas, amidas, nitrilos, sulfonas, sulfóxidos, etc.

Se usan preferentemente acetonitrilo, dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano, dimetilformamida o cloruro de metileno.

Como aceptores de ácidos que, dado el caso, se usan se consideran todas las bases inorgánicas u orgánicas tales como hidróxidos, carbonatos o aminas. Por ejemplo, pueden mencionarse hidróxido de sodio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, piridina, trietilamina.

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

30 El procedimiento (G) está caracterizado porque se hacen reaccionar compuestos de la fórmula (I-a) en cada caso con hidróxidos metálicos o alcóxidos metálicos de la fórmula (IX) o aminas de la fórmula (X), dado en caso en presencia de un diluyente.

Como diluyente pueden usarse en el procedimiento (G) según la invención preferentemente éteres tales como tetrahidrofurano, dioxano, dietiléter o si no alcoholes tales como metanol, etanol, iso-propanol, pero también agua. El procedimiento (G) según 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 (H) según la invención está caracterizado porque se hacen reaccionar compuestos de la fórmula (I-a) en cada caso con (H α) compuestos de la fórmula (XI) dado el caso en presencia de un diluyente o dado el caso en presencia de un catalizador o (H β) con compuestos de la fórmula (XII) dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aceptor de ácidos.

Para el procedimiento de preparación (H α) se hace reaccionar por mol del compuesto de partida de la fórmula (I-a) aproximadamente 1 mol de isocianato de la fórmula (XI) a de 0 a 100 °C, preferentemente a de 2 a 50 °C.

El procedimiento (Hα) se lleva a cabo preferentemente en presencia de un diluvente.

Como diluyentes se consideran todos los disolventes orgánicos polares inertes tales como hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos halogenados, éteres, amidas, nitrilos, sulfonas, sulfóxidos, etc.

Dado el caso pueden añadirse catalizadores para acelerar la reacción. Como catalizadores pueden usarse compuestos orgánicos de estaño muy ventajosos, tales como, por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño.

Se opera preferentemente a presión normal.

Para el procedimiento de preparación (Hß) se hace reaccionar por mol de compuesto de partida de la fórmula (I-a) aproximadamente 1 mol de cloruro de ácido carbámico de la fórmula (XII) a de 0 a 150 °C, preferentemente a de 2 a 70 °C.

Como diluyentes que, dado el caso, se usan, se consideran todos los disolventes orgánicos polares inertes tales como éteres, ésteres de ácidos carboxílicos, nitrilos, cetonas, sulfonas, sulfóxidos, pero también hidrocarburos halogenados.

Se usan preferentemente dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano, dimetilformamida o cloruro de metileno.

5

10

20

25

30

35

50

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

Si se usan aceptores de ácidos, se consideran las bases inorgánicas u orgánicas habituales, por ejemplo, se pueden mencionar, hidróxido de sodio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, trietilamina o piridina.

La reacción puede llevarse a cabo a presión normal o a presión elevada, preferentemente se opera a presión normal. El procesamiento se realiza según procedimientos habituales.

Para la realización de los procedimientos (Iα) y (Iβ) según la invención son adecuados como catalizadores complejos de paladio (0). Es preferente, por ejemplo, el tetraquis-(trifenilfosfina)paladio. Dado el caso también pueden usarse compuestos de Pd (II), por ejemplo PdCl₂, Pd(OAc)₂. En caso de usar compuestos de paladio (II) se usan generalmente fosfinas como formadores de complejos, tales como, por ejemplo, triciclohexilfosfina.

Como aceptores de ácidos para la realización de los procedimientos (Iα) y (Iβ) según la invención se consideran bases inorgánicas u orgánicas. A las mismas pertenecen preferentemente hidróxidos, acetatos, carbonatos o hidrogenocarbonatos de metales alcalinotérreos y alcalinos, tales como, por ejemplo, hidróxido de sodio, de potasio, de bario o de amonio, acetato de sodio, de potasio, de calcio o de amonio, carbonato de sodio, de potasio, de cesio o de amonio, hidrogenocarbonato de sodio o de potasio, fluoruros alcalinos, tales como, por ejemplo, fluoruro de cesio, fosfatos alcalinos tales como, por ejemplo, dihidrogenofosfato de potasio, fosfato de potasio, así como aminas terciarias, tales como trimetilamina, trietilamina, tributilamina, N,N-dimetilanilina, N,N-dimetilbencilamina, piridina, N-metilipperidina, N-metilmorfolina, N,N-dimetilaminopiridina, diazabiciclooctano (DABCO), diazabiciclononeno (DBN) o diazabicicloundeceno (DBU).

Como diluyentes para la realización de los procedimientos ($I\alpha$) y ($I\beta$) según la invención se consideran agua, disolventes orgánicos y mezclas discrecionales de los mismos. Por ejemplo, se pueden mencionar: hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, tales como, por ejemplo, éter de petróleo, hexano, heptano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno, xileno o decalina; hidrocarburos halogenados, tales como, por ejemplo, clorobenceno, diclorobenceno, cloruro de metileno, cloroformo, tetraclorometano, dicloro-, tricloroetano o tetracloroetileno; éteres, tales como dietil-, diisopropil-, metil-t-butil-, metil-t-amiléter, dioxano, tetrahidrofureno, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano, dietilenglicoldimetiléter o anisol; alcoholes, tales como metanol, etanol, n- o i-propanol, n-, iso-, sec- o terc-butanol, etanodiol, propano-1,2-diol, etoxietanol, metoxietanol, dietilenglicolmonometiléter, dietilenglicolmonometiléter; agua.

La temperatura de reacción puede variarse en los procedimientos ($I\alpha$) y ($I\beta$) según la invención dentro de un intervalo amplio. En general, se opera a temperaturas de entre 0 °C y +140 °C, preferentemente a temperaturas de entre 50 °C y +100 °C.

40 En la realización de los procedimientos (Iα) y (Iβ) según la invención se usan los ácidos borónicos de las fórmulas (XIIIα) y (XIIIβ), en las que Y y Z tienen los significados indicados anteriormente y compuestos de las fórmulas (I-a') a (I-g'), en las que A, t, G, W, X, Z y Y' tienen los significados indicados anteriormente, en una relación molar de 1:1 a 3:1, preferentemente de 1:1 a 2:1. De catalizador se usa, en general, de 0,005 a 0,5 mol, preferentemente de 0,01 mol a 0,1 mol por mol de compuestos de las fórmulas (I-a') a (I-g') o (I-a") a (I-g"). La base se usa, en general, en exceso. El procesamiento se realiza según procedimientos habituales.

Los principios activos según la invención son adecuados por su buena tolerancia por las plantas, toxicidad aceptable para animales de sangre caliente y buena tolerancia por el medio ambiente para proteger plantas y órganos de plantas, aumentar el rendimiento de las cosechas, mejorar la calidad del producto cosechado y para la lucha contra parásitos animales, especialmente insectos, arácnidos, helmintos, nematodos y moluscos presentes en agricultura y jardinería, en la cría de animales, en silvicultura, en jardines y en instalaciones de recreo, en protección de productos y de materiales, así como en el sector de la higiene. Pueden usarse preferentemente como agentes fitoprotectores. Son activos contra especies normalmente sensibles y resistentes y contra todos o cada uno de los diversos estadios de desarrollo. Los parásitos mencionados anteriormente incluyen:

Del filo de los moluscos, por ejemplo, de la clase de los lamelibranquios, por ejemplo, Dreissena spp.

De la clase de los gastrópodos, por ejemplo, Arion spp., Biomphalaria spp., Bulinus spp., Deroceras spp., Galba spp., Lymnaea spp., Oncomelania spp., Pomacea spp., Succinea spp.

Del filo de los artrópodos, por ejemplo, del orden de los isópodos, por ejemplo, Armadillidium vulgare, Oniscus asellus, Porcellio scaber.

De la clase de los arácnidos, por ejemplo Acarus spp., Aceria sheldoni, Aculops spp., Aculus spp., Amblyomma spp., Amphitetranychus viennensis, Argas spp., Boophilus spp., Brevipalpus spp., Bryobia praetiosa, Centruroides spp., Chorioptes spp., Dermanyssus gallinae, Dermatophagoides pteronyssius, Dermatophagoides farinae, Dermacentor spp., Eotetranychus spp., Epitrimerus pyri, Eutetranychus spp., Eriophyes spp., Halotydeus destructor, Hemitarsonemus spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Latrodectus spp., Loxosceles spp., Metatetranychus spp., Nuphersa spp., Oligonychus spp., Ornithodorus spp., Ornithonyssus spp., Panonychus spp., Phyllocoptruta oleivora, Polyphagotarsonemus latus, Psoroptes spp., Rhipicephalus spp., Rhizoglyphus spp., Sarcoptes spp., Scorpio maurus, Stenotarsonemus spp., Tarsonemus spp., Tetranychus spp., Vaejovis spp., Vasates lycopersici.

Del orden de los sínfilos, por ejemplo, Scutigerella spp.

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

15 Del orden de los colémbolos, por ejemplo, Onychiurus armatus.

20

25

35

40

45

50

55

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

Del orden de los zigentomos, por ejemplo, Lepisma saccharina, Thermobia domestica.

Del orden de los ortópteros, por ejemplo, Acheta domesticus, Blatta orientalis, Blattella germanica, Dichroplus spp., Gryllotalpa spp., Leucophaea maderae, Locusta spp., Melanoplus spp., Periplaneta spp., Pulex irritans, Schistocerca gregaria, Supella longipalpa.

Del orden de los isópteros, por ejemplo Coptotermes spp., Cornitermes cumulans, Cryptotermes spp., Incisitermes spp., Microtermes obesi, Odontotermes spp., Reticulitermes spp.

Del orden de los heterópteros, por ejemplo Anasa tristis, Antestiopsis spp., Boisea spp., Blissus spp., Calocoris spp., Campylomma livida, Cavelerius spp., Cimex lectularius, Collaria 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, Monalonion atratum, Nezara spp., Oebalus spp., Pentomidae, Piesma quadrata, Piezodorus spp., Psallus spp., Pseudacysta persea, Rhodnius spp., Sahibergella singularis, Scaptocoris castanea, Scotinophora spp., Stephanitis nashi, Tibraca spp., Triatoma spp.

Del orden de los anopluros (Phtiraptera) por ejemplo Damalinia spp., Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Ptirus pubis, Trichodectes spp.

Del orden de los homópteros, por ejemplo, Acyrthosipon spp., Acrogonia 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, Ceroplastes 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., Drosicha spp., Dysaphis spp., Dysmicoccus spp., Empoasca spp., Eriosoma spp., Erythroneura spp., Euscelis bilobatus, Ferrisia spp., Geococcus coffeae, Hieroglyphus spp., Homalodisca coagulata, Hyalopterus arundinis, Icerya spp., Idiocerus spp., Idioscopus spp., Laodelphax striatellus, Lecanium spp., Lepidosaphes spp., Lipaphis erysimi, Macrosiphum spp., Mahanarva spp., 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.,

Del orden de los coleópteros, por ejemplo, Acalymma vittatum, Acanthoscelides obtectus, Adoretus spp., Agelastica alni, Agriotes spp., Alphitobius diaperinus, Amphimallon solstitialis, Anobium punctatum, Anoplophora spp., Anthonomus spp., Anthrenus spp., Apion spp., Apogonia spp., Atomaria spp., Attagenus spp., Bruchidius obtectus, Bruchus spp., Cassida spp., Cerotoma trifurcata, Ceutorrhynchus spp., Chaetocnema spp., Cleonus mendicus, Conoderus spp., Cosmopolites spp., Costelytra zealandica, Ctenicera spp., Curculio spp., Cryptorhynchus lapathi,

Trialeurodes spp., Trioza spp., Typhlocyba spp., Unaspis spp., Viteus vitifolii, Zygina spp.

Cylindrocopturus spp., Dermestes spp., Diabrotica spp., Dichocrocis spp., Diloboderus spp., Epilachna spp., Epitrix spp., Faustinus spp., Gibbium psylloides, Hellula undalis, Heteronychus arator, Heteronyx spp., Hylamorpha elegans, Hylotrupes bajulus, Hypera postica, Hypothenemus spp., Lachnosterna consanguinea, Lema spp., Leptinotarsa decemlineata, Leucoptera spp., Lissorhoptrus oryzophilus, Lixus spp., Luperodes spp., Lyctus spp., Megascelis spp., Melanotus spp., Meligethes aeneus, Melolontha spp., Migdolus spp., Monochamus spp., Naupactus xanthographus, Niptus hololeucus, Oryctes rhinoceros, Oryzaephilus surinamensis, Oryzaphagus oryzae, Otiorrhynchus spp., Oxycetonia jucunda, Phaedon cochleariae, Phyllophaga spp., Phyllotreta spp., Popillia japonica, Premnotrypes spp., Prostephanus truncatus, Psylliodes spp., Ptinus spp., Rhizobius ventralis, Rhizopertha dominica, Sitophilus spp., Sphenophorus spp., Stegobium paniceum, Sternechus spp., Symphyletes spp., Tanymecus spp., Tenebrio molitor, Tribolium spp., Trogoderma spp., Tychius spp., Xylotrechus spp., Zabrus spp.

5

10

15

20

25

30

35

40

50

55

Del orden de los himenópteros, por ejemplo, Acromyrmex spp., Athalia spp., Atta spp., Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Solenopsis invicta, Tapinoma spp., Vespa spp.

Del orden de los lepidópteros, por ejemplo Acronicta major, Adoxophyes spp., Aedia leucomelas, Agrotis spp., Alabama spp., Amyelois transitella, Anarsia spp., Anticarsia spp., Argyroploce spp., Barathra brassicae, Borbo cinnara, Bucculatrix thurberiella, Bupalus piniarius, Busseola spp., Cacoecia spp., Caloptilia theivora, Capua reticulana, Carpocapsa pomonella, Carposina niponensis, Cheimatobia brumata, Chilo spp., Choristoneura spp., Clysia ambiguella, Cnaphalocerus spp., Cnephasia spp., Conopomorpha spp., Conotrachelus spp., Copitarsia spp., Cydia spp., Dalaca noctuides, Diaphania spp., Diatraea saccharalis, Earias spp., Ecdytolopha aurantium, Elasmopalpus lignosellus, Eldana saccharina, Ephestia spp., Epiphyas postvittana, Etiella spp., Eulia spp., Eupoecilia ambiguella, Euproctis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Galleria mellonella, Gracillaria spp., Grapholitha spp., Hedylepta spp., Helicoverpa spp., Heliothis spp., Hofmannophila pseudospretella, Homoeosoma spp., Homona spp., Hyponomeuta padella, Kakivoria flavofasciata, Laphygma spp., Laspeyresia molesta, Leucinodes orbonalis, Leucoptera spp., Lithocolletis spp., Lithophane antennata, Lobesia spp., Loxagrotis albicosta, Lymantria spp., Lyonetia spp., Malacosoma neustria, Maruca testulalis, Mamestra brassicae, Mocis spp., Mythimna separata, Nymphula spp., Oiketicus spp., Oria spp., Orthaga spp., Ostrinia spp., Oulema oryzae, Panolis flammea, Parnara spp., Pectinophora spp., Perileucoptera spp., Phthorimaea spp., Phyllocnistis citrella, Phyllonorycter spp., Pieris spp., Platynota stultana, Plodia interpunctella, Plusia spp., Plutella xylostella, Prays spp., Prodenia spp., Protoparce spp., Pseudaletia spp., Pseudoplusia includens, Pyrausta nubilalis, Rachiplusia nu, Schoenobius spp., Scirpophaga spp., Scotia segetum, Sesamia spp., Sparganothis spp., Spodoptera spp., Stathmopoda spp., Stomopteryx subsecivella, Synanthedon spp., Tecia solanivora, Thermesia gemmatalis, Tinea pellionella, Tineola bisselliella, Tortrix spp., Trichophaga tapetzella, Trichoplusia spp., Tuta absoluta, Virachola spp.

Del orden de los dípteros, por ejemplo, Aedes spp., Agromyza spp., Anastrepha spp., Anopheles spp., Asphondylia spp., Bactrocera spp., Bibio hortulanus, Calliphora erythrocephala, Ceratitis capitata, Chironomus spp., Chrysomyia spp., Chrysops spp., Cochliomyia spp., Contarinia spp., Cordylobia anthropophaga, Culex spp., Culicoides spp., Culiseta spp., Cuterebra spp., Dacus oleae, Dasyneura spp., Delia spp., Dermatobia hominis, Drosophila spp., Echinocnemus spp., Fannia spp., Gasterophilus spp., Glossina spp., Haematopota spp., Hydrellia spp., Hylemyia spp., Hyppobosca spp., Hypoderma spp., Liriomyza spp. Lucilia spp., Lutzomia spp., Mansonia spp., Musca spp., Nezara spp., Oestrus spp., Oscinella frit, Pegomyia spp., Phiebotomus spp., Phorbia spp., Phormia spp., Prodiplosis spp., Psila rosae, Rhagoletis spp., Sarcophaga spp., Simulium spp, Stomoxys spp., Tabanus spp., Tannia spp., Tetanops spp., Tipula spp.

Del orden de los tisanópteros, por ejemplo, Anaphothrips obscurus, Baliothrips biformis, Drepanothris reuteri, Enneothrips flavens, Frankliniella spp., Heliothrips spp., Hercinothrips femoralis, Rhipiphorothrips cruentatus, Scirtothrips spp., Taeniothrips cardamoni, Thrips spp.

Del orden de los sifonápteros, por ejemplo Ceratophyllus spp., Ctenocephalides spp., Tunga penetrans, Xenopsylla cheopis.

De los filos de los platelmintos y de los nematodos como parásitos animales, por ejemplo,

de la clase de los helmintos, por ejemplo Ancylostoma duodenale, Ancylostoma ceylanicum, Acylostoma braziliensis, Ancylostoma spp., 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.

del filo de los nematodos como parásitos de plantas, por ejemplo Aphelenchoides spp., Bursaphelenchus spp., Ditylenchus spp., Globodera spp., Heterodera spp., Longidorus spp., Meloidogyne spp., Pratylenchus spp., Radopholus similis, Trichodorus spp., Tylenchulus semipenetrans, Xiphinema spp.

Del subfilo de los protozoos, por ejemplo, Eimeria.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Dado el caso, los compuestos según la invención pueden usarse también, a determinadas concentraciones o cantidades de aplicación, como herbicidas, protectores, reguladores del crecimiento o agentes para mejorar las propiedades de la planta, o como microbicidas, por ejemplo como fungicidas, antimicóticos, bactericidas, viricidas (incluidos agentes contra viroides) o como agentes contra MLO (organismos similares a microplasma) y RLO (organismos similares a rickettsia). Dado el caso, también pueden usarse como intermedios o precursores para la síntesis de otros principios activos.

Según la invención, pueden tratarse todas las plantas y partes de plantas. Por plantas se entiende, a este respecto, todas las plantas y poblaciones de plantas, tales como plantas silvestres deseadas y no deseadas o plantas de cultivo (incluidas las plantas de cultivo de origen natural). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que pueden obtenerse mediante procedimientos de cultivo y optimización convencionales o mediante procedimientos de biotecnología e ingeniería genética o combinaciones de estos procedimientos, incluidas las plantas transgénicas e incluidas las variedades de plantas que pueden estar o no protegidas por los derechos de obtentor. Por partes de plantas se entienden todas las partes y órganos de las plantas subterráneos y aéreos, tales como brote, hoja, flor y raíz, enumerando a modo de ejemplo hojas, agujas, tallos, troncos, flores, cuerpos fructíferos, frutos y semillas, así como raíces, bulbos y rizomas. A las partes de las plantas pertenecen también los productos cosechados, así como el material reproductivo vegetativo y generativo, por ejemplo, plantones, bulbos, rizomas, esquejes y semillas.

El tratamiento según la invención de las plantas y partes de plantas con los principios activos se realiza directamente o por acción sobre sus alrededores, hábitat o espacio de almacenamiento según los procedimientos de tratamiento habituales, por ejemplo por inmersión, atomización, evaporación, nebulización, dispersión, aplicación con brocha, inyección y en el caso de material de propagación, especialmente en el caso de semillas, además mediante recubrimiento con una o más capas.

Los principios activas según la invención pueden convertirse en las formulaciones habituales tales como soluciones, emulsiones, polvos humectables para pulverización, suspensiones basadas en agua o en aceite, polvos, agentes de espolvoreo, pastas, polvos solubles, gránulos solubles, gránulos dispersables, concentrados de suspensión—emulsión, materiales naturales impregnados con principios activos, materiales sintéticos impregnados con principios activos, fertilizantes y también microencapsulaciones en sustancias poliméricas.

Estas formulaciones se preparan de modo conocido, por ejemplo mezclando los principios activos con diluyentes, es decir disolventes líquidos y/o vehículos sólidos, dado el caso usando agentes tensioactivos, es decir emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes formadores de espuma. La preparación de las formulaciones se realiza o bien en instalaciones adecuadas o bien también antes o durante la aplicación.

Son adecuadas para uso como coadyuvantes sustancias que son adecuadas para conferir al agente en sí y/o a las preparaciones derivadas del mismo (por ejemplo, licores para pulverizar, desinfectantes de semillas) propiedades particulares tales como unas propiedades técnicas determinadas y/o también propiedades biológicas particulares. Como coadyuvantes típicos se consideran: diluyentes, disolventes y vehículos.

Son adecuados como diluyentes, por ejemplo, agua, líquidos químicos orgánicos polares y no polares, por ejemplo de las clases de los hidrocarburos aromáticos y no aromáticos (tales como parafinas, alquilbencenos, alquilnaftalenos, clorobencenos), de los alcoholes y polioles (que pueden, dado el caso, estar sustituidos, eterificados y/o esterificados), de las cetonas (tales como acetona, ciclohexanona), ésteres (incluidos grasos y oleaginosos) y (poli)éteres, aminas sencillas o sustituidas, amidas, lactamas (como las N-alquilpirrolidonas) y lactonas, de las sulfonas y sulfóxidos (tales como sulfóxido de dimetilo).

Si el diluyente que se usa es agua, también es posible usar, por ejemplo, disolventes orgánicos como codisolventes. Como disolventes líquidos se consideran, esencialmente: compuestos aromáticos, tales como xileno, tolueno o alquilnaftalenos, compuestos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano o parafinas, por ejemplo, fracciones de aceites minerales, alcoholes tales como butanol o glicol y también sus éteres y ésteres, cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua.

Como vehículos sólidos se consideran:

por ejemplo, sales de amonio y minerales naturales en polvo tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorilonita o tierra de diatomeas y minerales sintéticos en polvo, tales como ácido silícico muy disperso, óxido de aluminio y silicatos; como vehículos sólidos para gránulos se consideran: por ejemplo, minerales quebrados y fraccionados naturales tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita y gránulos sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas, así como gránulos de material orgánico como papel, serrín, cáscaras de coco, mazorcas de maíz y varas de tabaco; como emulsionantes y/o agentes espumantes se consideran: por ejemplo, emulsionantes no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres de ácido graso de polioxietileno, polioxietileno-alcohol graso-éteres, por ejemplo alquilarilpoliglicoléter, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de arilo y también hidrolizados de proteína; como dispersantes se consideran sustancias no

iónicas y/o iónicas, por ejemplo de las clases de los alcohol-POE y/o POP-éteres, ésteres de ácidos y/o de POP-POE, alquil-aril- y/o POP-POE-éteres, aductos de grasas y/o de POP-POE, derivados de POE y/o POP-poliol, aductos de POE- y/o POP-sorbitán o -azúcar, sulfonatos, fostatos y sulfatos de alquilo o arilo, o los correspondientes aductos de PO-éter. Además oligómeros o polímeros adecuados, por ejemplo los derivados de monómeros vinílicos, de ácido acrílico, de EO y/o PO solos o en combinación con, por ejemplo, (poli)alcoholes o (poli)aminas. Puede usarse además lignina y sus derivados de ácido sulfónico, celulosa modificada o no modificada, ácidos sulfónicos aromáticos y/o alifáticos y sus aductos con formaldehído.

5

10

15

30

50

En las formulaciones pueden usarse agentes de adherencia tales como carboximetilcelulosa, polímeros naturales y sintéticos en forma de polvos, gránulos o látex, tales como goma arábiga, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), asi como fosfolípidos naturales tales como cefalinas y lecitinas, y fosfolípidos sintéticos.

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

Otros aditivos posibles son perfumes, aceites minerales o vegetales, dado el caso modificados, ceras y nutrientes (incluidos oligonutrientes), tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y cinc.

Además, puede incluirse estabilizantes, tales como crioestabilizantes, conservantes, antioxidantes, fotoprotectores u otros agentes que mejoran la estabilidad química y/o física.

Las formulaciones contienen en general entre el 0,01 y el 98 % en peso de principio activo, preferentemente entre el 0,5 y el 90 %.

20 El principio activo según la invención puede presentarse en sus formulaciones comerciales y en las formas de aplicación preparadas a partir de dichas formulaciones en mezcla con otros principios activos tales como insecticidas, atrayentes, esterilizantes, bactericidas, acaricidas, nematicidas, fungicidas, sustancias reguladoras del crecimiento, herbicidas, protectores, fertilizantes o productos semioguímicos.

También es posible una mezcla con otros principios activos conocidos tales como herbicidas, fertilizantes, reguladores del crecimiento, protectores, productos semioquímicos, o también con agentes para mejorar las propiedades de las plantas.

Los principios activos según la invención, en caso de uso como insecticidas, pueden presentarse en sus formulaciones comerciales y en las formas de aplicación preparadas a partir de dichas formulaciones en mezcla con sinergistas. Los sinergistas son compuestos a través de los cuales se potencia la actividad de los principios activos, sin que el sinergista añadido deba ser activo por sí mismo.

Los principios activos según la invención, en caso de uso como insecticida, pueden presentarse además en sus formulaciones comerciales habituales, así como en las formas de uso preparadas a partir de estas formulaciones en mezclas con sustancias inhibidoras que reducen la degradación del principio activo tras la aplicación en el entorno de la planta, sobre la superficie de partes de la planta o en tejidos vegetales.

35 El contenido en principio activo de las formas de aplicación preparadas a partir de las formulaciones comerciales habituales puede variar dentro de unos intervalos amplios. La concentración de principios activos en las formas de aplicación puede variar del 0,00000001 al 95 % en peso de principio activo, preferentemente entre el 0,00001 y el 1 % en peso.

La aplicación se efectúa de un modo habitual adaptado a las formas de aplicación.

- Los principios activos según la invención actúan no sólo contra parásitos de plantas, de la higiene y de productos almacenados, sino también en el sector de la medicina veterinaria frente a parásitos animales (ecto y endoparásitos) como garrapatas duras y blandas, aradores de la sarna, trombídidos, moscas (picadoras y chupadoras), larvas parásitas de moscas, piojos, liendres del cabello, liendres de las plumas y pulgas. A estos parásitos pertenecen:
- Del orden de los anopluros, por ejemplo, Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Phtirus spp., Solenopotes spp. Del orden de los malofágidos 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 de los dípteros y los subórdenes Nematocerina y Brachycerina, por ejemplo Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Simulium spp., Eusimulium spp., Phlebotomus spp., Lutzomyia spp., Culicoides spp., Chrysops spp., Hybomitra spp., Atylotus spp., Tabanus spp., Haematopota spp., Philipomyia spp., Braula spp., Musca spp., Hydrotaea spp., Stomoxys spp., Haematobia spp., Morellia spp., Fannia spp., Glossina spp., Calliphora spp., Lucilia spp., Chrysomyia spp., Wohlfahrtia spp., Sarcophaga spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Gasterophilus spp., Hippobosca spp., Lipoptena spp., Melophagus spp..

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

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

Del orden de los blatáridos, por ejemplo Blatta orientalis, Periplaneta americana, Blattela germanica, Supella spp.

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

Del orden de los actinedidos (Prostigmata) y acarididos (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 la fórmula (I) según la invención también son adecuados para combatir artrópodos que infestan animales útiles agrícolas, tales como, por ejemplo, ganado vacuno, ovejas, cabras, caballos, cerdos, burros, camellos, búfalos, conejos, gallinas, pavos, patos, gansos, abejas, otros animales domésticos tales como, por ejemplo, perros, gatos, pájaros de jaula, peces de acuario, así como los denominados animales de experimentación, como por ejemplo hámsteres, cobayas, ratas y ratones. Combatiendo a estos artrópodos se reducen los casos de muerte y las disminuciones en el rendimiento (en carne, leche, lana, pieles, huevos, miel, etc.), de modo que con el uso de los principios activos según la invención se posibilita una cría animal más sencilla y económica.

La aplicación de los principios activos según la invención en el sector veterinario y en la cría de animales se realiza de un modo conocido mediante administración enteral en forma de, por ejemplo, comprimidos, cápsulas, en abrevadero, brebajes, granulados, pastas, bolos, procedimientos a través de alimentación, supositorios, mediante administración parenteral, como por ejemplo por inyecciones (intramusculares, subcutáneas, intravenosas, intraperitoneales, y otras), implantes, aplicación nasal, mediante aplicación dérmica en forma de por ejemplo inmersión o baño (sumersión), pulverización (aerosol), vertido (en el dorso y en la cruz), lavado, empolvado, así como con ayuda de cuerpos moldeados que contienen principios activos, como collares, marcas para las orejas o el rabo, brazaletes para las extremidades, ronzales, dispositivos de marcado, etc..

En la aplicación en ganado, aves, animales domésticos etc. se pueden usar los principios activos de la fórmula (I) en forma de formulaciones (por ejemplo polvos, emulsiones, agentes fluidos) que contienen los principios activos en una cantidad de entre el 1 y el 80 % en peso, y se aplican directamente o tras dilución (por ejemplo dilución de 100 a 10 000 veces) o se usan como baño químico.

30 Además, se ha descubierto que los compuestos según la invención muestran una actividad insecticida alta contra insectos que destruyen materiales técnicos.

A modo de ejemplo y de preferencia, pero sin limitación, se pueden mencionar los insectos siguientes:

Escarabajos 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;

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;

Tisanuros tales como Lepisma saccharina.

5

10

15

20

25

35

40

Por materiales técnicos se entiende en el presente contexto materiales inanimados, tales como, por ejemplo, plásticos, adhesivos, colas, papel y cartón, madera, productos de la transformación de la madera y pinturas.

Los agentes preparados para su uso pueden contener, dado el caso, además, otros insecticidas y, dado el caso, también, aún uno o más fungicidas.

Con respecto a los posibles asociados de mezcla adicionales que pueden añadirse a la mezcla nos remitimos a los insecticidas y fungicidas mencionados anteriormente.

Al mismo tiempo se pueden usar los compuestos según la invención para proteger los objetos de la incrustación, en especial cascos de barcos, tamices, redes, edificios, instalaciones de atraque e instalaciones de señalización que estén en contacto con agua marina o salobre.

Además se pueden usar los compuestos según la invención solos o en combinaciones con otros principios activos como antiincrustantes.

Los principios activos son adecuados también para combatir parásitos animales en protección doméstica, higiénica o de productos, en particular de insectos, arácnidos y ácaros presentes en espacios cerrados, como por ejemplo viviendas, pabellones industriales, oficinas, cabinas de vehículos, entre otros. Para combatir estos parásitos se pueden usar solas o en combinación con otros principios activos o coadyuvantes en productos insecticidas domésticos. Son activos contra especies sensibles y resistentes y contra todos los estadios de desarrollo. A estos parásitos pertenecen:

Del orden de los escorpiones, por ejemplo, Buthus occitanus.

5

15

35

45

Del orden de los acarinos, 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 de las arañas, por ejemplo, Aviculariidae, Araneidae.

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

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

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

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

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

Del orden de los blatarios, 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 de los saltatorios, por ejemplo, Acheta domesticus.

Del orden de los dermápteros, por ejemplo, Forficula auricularia.

25 Del orden de los isópteros, por ejemplo, Kalotermes spp., Reticulitermes spp.

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

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

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

Del orden de los lepidópteros, por ejemplo, Achroia grisella, Galleria mellonella, Plodia intepunctella, Tinea cloacella, Tinea pellionella, Tineola bisselliella.

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

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

Del orden de los anopluros, por ejemplo, Pediculus humanus capitis, Pediculus humanus corporis, Pemphigus spp., Phylloera vastatrix, Phthirus pubis. Del orden de los heterópteros, por ejemplo, Cimex hemipterus, Cimex lectularius, Rhodinus prolixus, Triatoma infestans.

La aplicación en el sector de los insecticidas domésticos se realiza bien solos o bien en combinación con otros principios activos adecuados tales como fosfatos, carbamatos, piretroides, neonicotinoides, reguladores del crecimiento o principios activos de otras clases conocidas de insecticidas.

La aplicación se realiza en aerosoles, agentes de pulverización sin presión, por ejemplo pulverizadores de bombeo o de atomización, máquinas automáticas de nebulización, nebulizadores, espumas, geles, productos vaporizadores con placas vaporizadoras de celulosa o plástico, vaporizadores líquidos, vaporizadores de gel y membrana,

vaporizadores con mecanismo propulsor, sistemas vaporizadores carentes de energía o pasivos, papeles, saquitos y geles atrapa polillas, en forma de gránulos o polvos, en cebos dispersos o estaciones de cebo.

Los compuestos de la fórmula (I) según la invención (principios activos) presentan una actividad herbicida sobresaliente contra un espectro amplio de plantas perjudiciales anuales mono- y dicotiledóneas de importancia económica. También se tratan bien con los principios activos plantas perjudiciales perennes que pueden combatirse de forma difícil que brotan de rizomas, tocones de raíces u otros órganos duraderos.

5

20

30

35

40

45

50

55

La cantidad de principio activo usada puede variar en un amplio intervalo. Depende, esencialmente, del tipo de efecto deseado. En general, las cantidades de aplicación se encuentran entre 1 g y 10 kg por hectárea de superficie del suelo, preferentemente entre 5 g y 5 kg por hectárea.

El efecto ventajoso de la tolerancia por las plantas de cultivo de las combinaciones de principios activos según la invención aumenta de forma particularmente fuerte en el caso de determinadas relaciones de concentraciones. Sin embargo, las relaciones en peso de los principios activos en las combinaciones de principios activos pueden variar en un intervalo relativamente amplio. En general, a 1 parte en peso de principio activo de la fórmula (I) corresponden de 0,001 a 1.000 partes en peso, preferentemente de 0,01 a 100 partes en peso, de forma particularmente preferente de 0,05 a 20 partes en peso de uno de los compuestos que mejoran la tolerancia por las plantas de cultivo (antídotos/protectores) mencionados anteriormente en (b').

Las combinaciones de principios activos según la invención se usan, en general, en forma de formulaciones listas para su uso. No obstante, los principios activos incluidos en las combinaciones de principios activos pueden usarse también en formulaciones individuales que se mezclan en el momento de su aplicación, es decir, en forma de mezclas de tanque para su aplicación.

Para determinados fines de aplicación, en particular en el procedimiento de después del brote, pueden ser también ventajoso añadir a las formulaciones, como otros aditivos, aceites minerales o vegetales que mejoran la tolerancia por las plantas (por ejemplo, el preparado comercial "Rako Binol") o sales de amonio tales como, por ejemplo, sulfato de amonio o rodanida de amonio.

Las combinaciones de principios activos nuevas pueden aplicarse como tales, en forma de formulaciones o de sus formas de aplicación preparadas mediante otra dilución, tales como soluciones, suspensiones, emulsiones polvos, pastas y granulos preparados para el uso. La aplicación se efectúa de manera habitual, por ejemplo, mediante vertido, pulverización, atomización, espolvoreo o dispersión.

Las cantidades de aplicación de las combinaciones de principios activos según la invención pueden variar en un intervalo amplio; dependen, entre otras circunstancias, de las condiciones climáticas y de los factores del suelo. En general, las cantidades de aplicación se encuentran entre 0,001 y 5 kg por ha, preferentemente entre 0,005 y 2 kg por ha, de modo particularmente preferente entre 0,01 y 0,5 kg por ha.

Los protectores que se usan según la invención pueden usarse según sus propiedades para un pretratamiento de las semillas de las plantas de cultivo (desinfección de semillas) o introducirse antes de la siembra en los surcos preparados para sembrar o antes de usar el herbicida por separado o usarse conjuntamente con el herbicida antes o después de que se desarrollen las plantas.

Como ejemplos de plantas pueden mencionarse las plantas de cultivo importantes, tales como cereales (trigo, cebada, arroz), maíz, soja, patata, algodón, colza, remolacha, caña de azúcar, así como plantas frutales (con los frutos manzana, pera, frutos cítricos y uvas viníferas), siendo especialmente destacadas cereales, maíz, soja, patata, algodón y colza.

Con los principios activos según la invención pueden tratarse todas las plantas y partes de plantas. Por plantas se entiende, a este respecto, todas las plantas y poblaciones de plantas, tales como plantas silvestres deseadas y no deseadas o plantas de cultivo (incluidas las plantas de cultivo de origen natural). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que pueden obtenerse mediante procedimientos de cultivo y optimización convencionales o mediante procedimientos de biotecnología e ingeniería genética o combinaciones de estos procedimientos, incluidas las plantas transgénicas e incluidas las variedades de plantas que pueden estar o no protegidas por los derechos de obtentor. Por partes de plantas se entienden todas las partes y órganos de las plantas subterráneos y aéreos, tales como brote, hoja, flor y raíz, enumerando a modo de ejemplo hojas, agujas, tallos, troncos, flores, cuerpos fructíferos, frutos y semillas, así como raíces, bulbos y rizomas. A las partes de las plantas pertenecen también los productos cosechados, así como el material reproductivo vegetativo y generativo, por ejemplo, plantones, bulbos, rizomas, esquejes y semillas.

El tratamiento según la invención de las plantas y partes de plantas con los principios activos se realiza directamente o por acción sobre sus alrededores, hábitat o espacio de almacenamiento según los procedimientos de tratamiento habituales, por ejemplo por inmersión, atomización, evaporación, nebulización, dispersión, aplicación con brocha, inyección y en el caso de material de propagación, especialmente en el caso de semillas, además mediante recubrimiento con una o más capas.

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es un procedimiento para combatir plantas no deseadas o para regular el crecimiento de plantas, preferentemente en cultivos de plantas, en los que se aplica uno o varios de los compuestos según la invención a las plantas (por ejemplo, plantas perjudiciales tales como malas hierbas monocotiledóneas o dicotiledóneas o plantas de cultivo no deseadas), a las semillas (por ejemplo, granos de cereal, semillas u órganos de propagación vegetativos tales como bulbos, partes de brotes con yemas) o a la superficie sobre la que crece la planta (por ejemplo, superficie de cultivo). A este respecto, pueden aplicarse los compuestos según la invención, por ejemplo, antes de la siembra (dado el caso también mediante introducción en el suelo), en procedimientos de antes del brote o de después del brote. Se pueden mencionar individualmente, por ejemplo, algunos representantes de la flora considerada como malas hierbas monocotiledóneas o dicotiledóneas que pueden combatirse con los compuestos según la invención, sin que la enumeración suponga una limitación de ninguna clase.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

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.

Malas hierbas dicotiledóneas de los géneros: Abutilon, Amaranthus, Ambrosia, Anoda, Anthemis, Aphanes, Artemisia, 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.

Las plantas mencionadas pueden tratarse de modo especialmente ventajoso según la invención con los compuestos de la fórmula general I o con las mezclas de principios activos según la invención. Los intervalos preferentes mencionados anteriormente para los principios activos o las mezclas también son aplicables al tratamiento de estas plantas. El tratamiento de plantas con los compuestos o las mezclas indicados especialmente en el presente texto es particularmente destacado.

Si se aplican los compuestos según la invención antes del brote sobre la superficie del suelo, o bien se impide totalmente la emergencia de los brotes de la malas hierbas o bien las malas hierbas crecen hasta un estadio de cotiledón, pero detienen su crecimiento en dicho estadio y mueren dentro de un periodo de tres a cuatro semanas después del brote.

En la aplicación de los principios activos sobre las partes verdes de la planta en el procedimiento de después del brote, se produce después del tratamiento una detención drástica del crecimiento y las plantas perjudiciales permanecen en el estadio de crecimiento que presentan en el punto temporal de aplicación o mueren después de un determinado periodo, de tal forma que de este modo se elimina la competencia de malas hierbas perjudiciales para las plantas de cultivo de forma muy temprana y duradera.

Aunque los compuestos según la invención presentan una actividad sobresaliente frente a malas hierbas monocotiledóneas y dicotiledóneas, los cultivos de importancia económica de plantas de cultivos, por ejemplo, los cultivos dicotiledóneos de los géneros Arachis, Beta, Brassica, Cucumis, Cucurbita, Helianthus, Daucus, Glycine, Gossypium, Ipomoea, Lactuca, Linum, Lycopersicon, Miscanthus, Nicotiana, Phaseolus, Pisum, Solanum, Vicia, o cultivos monocotiledóneos de los géneros Ailium, Ananas, Asparagus, Avena, Hordeum, Oryza, Panicum, Saccharum, Secale, Sorghum, Triticale, Triticum, Zea, dependiendo de la estructura de los compuestos según la invención correspondientes y de su cantidad de aplicación, dañan las planta de forma no sustancial o no las dañan en absoluto. Los compuestos de la presente invención son muy adecuados por este motivo para combatir selectivamente la vegetación no deseada en cultivos de plantas tales como plantas útiles agrícolas o plantas ornamentales.

Además, los compuestos según la invención presentan (dependiendo de su estructura correspondiente y de las cantidades de aplicación usadas) propiedades reguladoras del crecimiento destacadas en plantas de cultivo. Estos intervienen de forma reguladora en el metabolismo propio de las plantas y pueden usarse, por ello, para influir de forma específica en los componentes de las plantas y para facilitar la recolección, por ejemplo, provocando la desecación y sofocando la vegetación. Además, también son adecuados para llevar un control general y para inhibir el crecimiento vegetativo no deseado, sin matar, a este respecto, las plantas. La inhibición del crecimiento vegetativo tiene un papel importante en muchos cultivos monocotiledóneos o dicotiledóneos, debido a que, por ejemplo, mediante la misma puede disminuirse o impedirse totalmente la formación de encamado.

Como ya se ha mencionado anteriormente, se pueden tratar según la invención todas las plantas y sus partes. En una forma de realización preferente se pueden tratar especies y variedades de plantas de origen natural u obtenidas mediante procedimientos convencionales de cultivo biológico, como cruzamiento o fusión de protoplastos, así como sus partes. En otra forma de realización preferente, se tratan plantas transgénicas y variedades de plantas que se han obtenido mediante procedimientos de ingeniería genética, dado el caso en combinación con procedimientos

convencionales (organismos modificados genéticamente), y sus partes. Los conceptos "partes" o "partes de las plantas" o "partes de plantas" se han explicado anteriormente.

De modo particularmente preferente, se tratan plantas según la invención de las variedades de plantas comerciales o que se encuentran en uso, respectivamente. Por variedades de plantas se entiende plantas con propiedades nuevas ("rasgos") que se han obtenido mediante cultivo convencional, mediante mutagénesis o usando técnicas de ADN recombinante. Éstas pueden ser variedades, biotipos y genotipos.

5

10

15

20

25

45

Según la especie de planta o variedad de planta, su hábitat y condiciones de crecimiento (suelo, clima, periodo vegetativo, alimentación), pueden aparecer también efectos superaditivos ("sinérgicos") con el tratamiento según la invención. Así, son posibles, por ejemplo, cantidades de aplicación reducidas y/o ampliaciones del espectro de acción y/o un refuerzo de la actividad de las sustancias y agentes que pueden usarse según la invención, mejor crecimiento de plantas, tolerancia elevada frente a altas o bajas temperaturas, tolerancia elevada frente a sequedad o frente al contenido de sal del agua o el suelo, rendimiento de floración elevado, recolección facilitada, aceleramiento de la maduración, mayores rendimientos de cosecha, mayor calidad y/o mayor valor nutritivo de los productos de cosecha, mayor capacidad de almacenamiento y/o procesabilidad de los productos cosechados que superan los efectos que realmente se esperan.

Debido a sus propiedades herbicidas y reguladoras del crecimiento de las plantas, los principios activos pueden usarse también para combatir plantas perjudiciales en cultivos de plantas modificadas mediante ingeniería genética conocidas o por desarrollar. Las plantas transgénicas destacan generalmente por propiedades particularmente ventajosas, por ejemplo por su resistencia frente a determinados plaguicidas, sobre todo a determinados herbicidas, resistencia frente a enfermedades vegetales o patógenos de enfermedades vegetales tales como determinados insectos, nematodos o microorganismos tales como hongos, bacterias o virus. Otras propiedades particulares se refieren, por ejemplo, al producto de cosecha en lo referente a su cantidad, calidad, capacidad de almacenamiento, composición e ingredientes especiales. De este modo, se conocen plantas transgénicas con un contenido de almidón aumentado o con cualidades modificadas del almidón o las que poseen otra composición de ácidos grasos del producto de cosecha. Otras propiedades particulares pueden encontrarse en una tolerancia o resistencia frente a factores de estrés abiótico, por ejemplo, calor, frío, sequedad, sal y radiación ultravioleta. Los principios activos pueden usarse también en plantas transgénicas que destacan por un mayor rendimiento de cosecha, por ejemplo, por un rendicimiento fotosinténtico mejorado o una captación de nutrientes mejorada.

Es preferente el uso de compuestos de la fórmula (I) según la invención o sus sales en cultivos transgénicos de importancia económica de plantas útiles y ornamentales, por ejemplo, de cereales tales como trigo, cebada, centeno, avena, mijo, arroz, mandioca y maíz o también cultivos de remolacha azucarera, algodón, soja, colza, patata, tomate, quisantes y otras variedades de hortalizas.

Preferentemente, los compuestos de la fórmula (I) pueden usarse como herbicidas en cultivos de plantas útiles que son resistentes frente a la actividad fitotóxica del herbicida o se han hecho resistentes por ingeniería genética.

- Las vías habituales para la producción de nuevas plantas, que en comparación con las plantas existentes hasta la fecha presentan propiedades modificadas, consisten por ejemplo en procedimientos clásicos de cultivo y en la generación de mutantes. Alternativamente, se pueden generar nuevas plantas con propiedades modificadas usando procedimientos de tecnología genética (véanse, por ejemplo, los documentos EP-A-0221044, EP-A-0131624). Por ejemplo, se describen en varios casos
- -alteraciones genéticas de plantas de cultivo con el fin de modificar el almidón sintetizado por la planta (por ejemplo, los documentos WO 92/011376 A, WO 92/014827 A, WO 91/019806 A),
 - plantas de cultivo transgénicas que son resistentes frente a determinados herbicidas del tipo glufosinato (véanse, por ejemplo, los documento EP 0242236 A, EP 0242246 A) o glifosato (documento WO 92/000377 A) o sulfonilureas (documentos EP 0257993 A, US 5.013.659) o frente a combinaciones o mezclas de estos herbicidas mediante "apilamiento de genes", tales como plantas de cultivo transgénicas, por ejemplo maíz o soja con los nombres comerciales o las denominaciones OptimumTM GATTM (tolerante a glifosato ALS). Además se han descrito plantas transgénicas que son resistentes frente a auxinas sintéticas (por ejemplo, 2,4 D) de modo HRAC de acción de clase 0 y aroloxi-fenoxi propionato (fops, HRAC, clase A) (DHT, rasgo de tolerancia a herbicida Dow Agroscience)
- plantas de cultivo transgénicas, por ejemplo algodón, con la capacidad de producir toxina de Bacillus thuringiensis (toxina Bt) que hace a las plantas resistentes frente a determinados parásitos (documentos EP 0142924 A, EP 0193259 A). - plantas de cultivo transgénicas con composición modificada de ácidos grasos (documento WO 91/013972 A).
- plantas modificadas mediante ingeniería genética, que presentan una resistencia a insectos nueva por ejemplo, basada en la expresión de toxinas de simbiontes Photorhabdus, Xenorhabdus a partir de nemátodos entomopatógenos y toxinas de arañas, escorpiones, hormigas, avispas parásitas.

- plantas de cultivo modificadas mediante ingeniería genética con ingredientes y sustancias secundarias nuevas, por ejemplo nuevas fitoalexinas que provocan una resistencia aumentada frente a enfermedades (documentos EP 0309862 A, EP 0464461 A)
- plantas de cultivo modificadas mediante ingeniería genética con fotorrespiración reducida que presentan un rendimiento de cosecha aumentado y una tolerancia al estrés aumentada (documento EP 0305398 A)

5

10

15

20

30

35

45

50

- plantas de cultivo transgénicas que producen proteínas importantes farmacéuticas o de diagnóstico ("molecular pharming" ("fábrica de moléculas"))
- plantas de cultivo transgénicas que se destacan por un rendimiento de cosecha elevado o por una mejor calidad
- plantas de cultivo transgénicas que se destacan por una tolerancia aumentada frente a factores de estrés abiótico y biótico
 - plantas de cultivo transgénicas que se destacan por combinaciones, por ejemplo, de las propiedades nuevas mencionadas anteriormente ("apilamiento de genes")

Numerosas técnicas de biología molecular, con las que se pueden producir nuevas plantas transgénicas con propiedades alteradas, son conocidas en principio; véase, por ejemplo, I. Potrykus y G. Spangenberg (eds.) Gene Transfer to Plants, Springer Lab Manual (1995), Springer Verlag Berlín, Heidelberg. o Christou, "Trends in Plant Science" 1 (1996) 423-431).

Para las manipulaciones de ingeniería genética de este tipo pueden usarse moléculas de ácidos nucleicos en plásmidos que permitan una mutagénesis o una modificación de secuencia mediante la recombinación de secuencias de ADN. Usando los procedimientos estándar se pueden efectuar, por ejemplo, cambios de bases, eliminar secuencias parciales o introducir secuencias naturales o sintéticas. Para los compuestos de los fragmentos de ADN, entre otros, pueden usarse en los fragmentos adaptadores o enlazantes, véanse, por ejemplo, Sambrook y col., 1989, Molecular Cloning, A Laboratory Manual, 2ª edición, Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY, EEUU; o Winnacker "Gene und Klone", VCH Weinheim 2ª edición, 1996

La producción de células vegetales con una actividad reducida de un producto génico puede lograrse, por ejemplo, mediante la expresión de al menos un ARN-antisentido correspondiente, un ARN en sentido correcto para lograr un efecto de cosupresión o la expresión de al menos un ribozima construido de forma correspondiente, que degrada transcriptos específicos del producto génico mencionado anteriormente.

Para ello pueden usarse, por una parte, moléculas de ADN que comprenden la secuencia codificante total de un producto génico incluidas secuencias flanqueantes eventualmente presentes, como también moléculas de ADN que solo comprenden parte de la secuencia codificante, debiendo ser esta parte los suficientemente larga como para provocar un efecto antisentido en las células. También es posible el uso de secuencias de ADN que presentan un alto grado de homología con las secuencias codificantes de un producto génico, pero no son totalmente idénticas.

En la expresión de moléculas de ácidos nucleicos en plantas puede estar localizada la proteína sintetizada en cada uno de los compartimientos de las células vegetales. No obstante, para lograr la localización en un determinado compartimiento, por ejemplo, puede unirse la región codificadora con las secuencias de ADN que garantizan la localización en un determinado compartimiento. Las secuencias de este tipo son conocidas por el experto (véase, por ejemplo, Braun y col., EMBO J. 11 (1992), 3219-3227; Wolter y col., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 85 (1988), 846-850; Sonnewald y col., Plant J. 1 (1991), 95-106). La expresión de la molécula de ácido nucleico también puede tener lugar en los orgánulos de las células vegetales.

40 Las células vegetales transgénicas pueden regenerarse según técnicas conocidas para dar plantas enteras. Las plantas transgénicas pueden ser principalmente plantas de cualquiera de las especies vegetales, es decir, tanto plantas monocotiledóneas como también dicotiledóneas.

De este modo se obtienen plantas transgéncias que presentan propiedades modificadas por sobreexpresión, supresión o inhibición de genes o secuencias génicas homólogas (= naturales) o la expresión de genes o secuencias génicas heterólogas (= extraños).

Preferentemente, pueden usarse los compuestos (I) según la invención en cultivos transgénicos que frente a fitohormonas, tales como, por ejemplo 2,4 D, Dicamba o frente a herbicidas, inhiben las enzimas vegetales esenciales, por ejemplo acetil CoA carboxilasas, acetolactato sintasas (ALS), EPSP sintasas, glutamina sintasas (GS) o hidroxifenilpiruvato dioxigenasas (HPPD), son resistentes respectivamente frente a herbicidas del grupo de FOP, sulfonilureas, el glifosate, glufosinato o benzoilisoxazoles y principios activos análogos, o frente a combinaciones discrecionales de estos principios activos.

De modo particularmente preferente, los compuestos según la invención pueden usarse en plantas de cultivo transgénicas que son resistentes frente a una combinación de glifosatos y glufosinatos, glifosatos y sulfonilureas o imidazolinonas. De modo muy particularmente preferente pueden usarse los compuestos según la invención en

plantas de cultivo transgénicas tales como, por ejemplo, maíz y soja con los nombres comerciales o las denominaciones Optimum[™] GAT[™] (tolerante a glifosato ALS). Además y de modo particularmente preferente pueden usarse los compuestos según la invención en plantas transgénicas que son resistentes frente a auxinas sintéticas (por ejemplo 2,4 D) con "HRAC de modo de acción de clase O" y propionatos de ariloxifenoxi (fops) con "HRAC de modo de acción de clase A" (por ejemplo DHT, rasgo de tolerancia a herbicida Dow Agroscience).

5

10

20

25

30

35

40

45

50

55

En el uso de principios activos según la invención en cultivos transgénicos aparecen, además de los efectos observados en otros cultivos frente a plantas perjudiciales, a menudo efectos que son específicos de la aplicación en el correspondiente cultivo transgénico, por ejemplo un espectro modificado o ampliado especialmente que puede combatirse, cantidades de aplicación modificadas que pueden usarse para la aplicación, preferentemente buena combinabilidad con los herbicidas frente a los que es resistente el cultivo transgénico, así como influencia sobre el crecimiento y rendimiento de cosecha de plantas de cultivos transgénicas.

Un objetivo de la invención es, por lo tanto, también el uso de compuestos de la fórmula (I) según la invención como herbicidas para combatir plantas perjudiciales en plantas de cultivo transgénicas.

Los compuestos según la invención pueden aplicarse en forma de polvos humectables, concentrados emulsionables, soluciones atomizables, agentes de espolvoreo o granulados en las preparaciones habituales. También son objeto de la invención, por lo tanto, agentes herbicidas y reguladores del crecimiento de las plantas que contienen los compuestos según la invención.

Los compuestos según la invención pueden formularse de distintos modos dependiendo de los parámetros biológicos y/o químico-físicos establecidos en cada caso. Como posibilidades de formulación se consideran: polvos humectables (WP), polvos hidrosolubles (SP), concentrados hidrosolubles, concentrados emulsionables (EC), emulsiones (EW) tales como emulsiones de aceite en agual y de agua en aceite, soluciones pulverizables, concentrados en suspensión (SC), dispersiones a base de aceite o de agua, soluciones miscibles con aceite, suspensiones en cápsulas (CS), agentes de espolvoreo (DP), desinfectantes de semillas, granulados para aplicación en el suelo o para dispersar, granulados (GR) en forma de microgranulados, granulados para pulverización, granulados de recubrimiento, granulados de adsorción, granulados dispersables en agua (WG), granulados hidrosolubles (SG), formulaciones ULV, microcápsulas y ceras.

Los tipos individuales de formulaciones, en principio, son conocidos y se describen, por ejemplo, en: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", volumen 7, C. Hauser Verlag Múnich, 4ª edición, 1986; van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3ª edición, 1979, G. Goodwin Ltd. Londres. Reino Unido.

Los coadyuvantes de formulación necesarios tales como materiales inertes, tensioactivos, disolventes y otros aditivos son también conocidos y se describen, por ejemplo, en: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2ª edición, Darland Books, Caldwell N.J., Estados Unidos; H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry"; 2ª edición, J. Wiley & Sons, N.Y., Estados Unidos; Marsden, "Solvents Guide", 2ª edición, Interscience, N.Y., Estados Unidos, 1963; McCutcheon's, "Detergents and Emulsfiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley y Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y., Estados Unidos, 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart, Alemania, 1976, Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", volumen 7, C. Hanser Verlag Múnich, 4ª edición, 1986.

Sobre la base de estas formulaciones pueden prepararse también combinaciones con otras sustancias con actividad plaguicida tales como, por ejemplo, insecticidas, acaracidas, herbicidas, fungicidas, así como protectores, fertilizantes y/o reguladores del crecimiento, por ejemplo en forma de una formulación lista para su uso o en forma de mezcla de tanque.

Los polvos para pulverización (polvos humectables) son preparados que pueden dispersarse de forma uniforme en agua, que además del principio activo y un diluyente o sustancia inerte contienen también tensioactivos de tipo iónico o no iónico (reticulantes, dispersantes), por ejemplo, alquilfenoles polioxietilados, alcoholes grasos polietoxilados o aminas grasas polietoxietiladas, sulfatos de alcohol graso-poliglicoléter, alcanosulfonatos o alquilbencenosulfonatos, lignosulfonatos de sodio, 2,2'-dinaftilmetano-6,6'-disulfonato de sodio, dibutilnaftalina-sulfonato de sodio o también oleoilmetiltaurinato de sodio. Para la preparación de polvos humectables se trituran finamente los principios activos herbicidas, por ejemplo en aparatos habituales tales como molinos de martillo, molinos de soplado o molinos de chorro de aire, y simultáneamente o posteriormente se mezclan con los coadyuvantes de formulación.

Los concentrados emulsionables se preparan disolviendo el principio activo en un disolvente orgánico, por ejemplo butanol, ciclohexanona, dimetilformamida, xileno o también compuestos aromáticos o hidrocarburos o mezclas de disolventes orgánicos añadiendo uno o varios tensioactivos de tipo iónico o no iónico (emulsionantes). Como emulsionantes se pueden usar, por ejemplo: Sales de calcio de ácido alquiarilsulfónico tales como dodecilbencenosulfonato de Ca o emulsionantes no iónicos tales como ésteres de acido graso-poliglicol, alquilarilpoliglicoléteres, alcohol graso-poliglicoléteres, productos de condensación de óxido de propileno y óxido de

etileno, alquilpoliéteres, ésteres de sorbitán tales como, por ejemplo, ésteres de sorbitán-ácido graso o ésteres de polioxietileno-sorbitán tales como ésteres de polioxietileno-sorbitán-ácido graso.

Los agentes espolvoreables se obtienen moliendo el principio activo con sustancias sólidas finamente divididas, por ejemplo, talco, arcillas naturales tales como caolín, bentonita y pirofilita, o tierra de diatomeas.

Los concentrados de suspensión pueden ser a base de agua o de aceite. Pueden prepararse, por ejemplo, triturando en húmedo mediante molinos de perlas comercialmente disponibles y dado el caso añadiendo tensioactivos tales como, por ejemplo, los ya mencionados anteriormente para otros tipos de formulación.

10

15

25

30

40

45

50

Las emulsiones, por ejemplo emulsiones de aceite en agua (EW), pueden prepararse, por ejemplo, por medio de agitadores, molines coloidales y/o mezcladores estáticos usando disolventes orgánicos acuosos y dado el caso tensioactivos tales como, por ejemplo, los ya mencionados anteriormente para otros tipos de formulación.

Los granulados pueden prepararse bien atomizando el principio activo a un material inerte granulado con capacidad de adsorción o aplicando los concentrados de principios activos por medio de agentes adhesivos, por ejemplo, poli(alcohol vinílico), poliacrilatos de sodio o también aceites minerales, a la superficie de materiales de soporte tales como arena, caolinita o de material inerte granulado. También pueden granularse los principios activos adecuados del modo habitual para la preparación de fertilizantes granulados, si se desea en mezcla con los fertilizantes.

Los granulados dispersables en agua se preparan generalmente según procedimientos tales como secado por pulverización, granulación en lecho fluidizado, granulación de disco, mezcla con mezclador de alta velocidad y extrusión sin material inerte sólido.

Para la preparación de granulados de disco, de lecho fluidizado, de extrusora y de pulverización véase, por ejemplo, procedimientos en "Spray-Drying Handbook" 3ª ed. 1979, G. Goodwin Ltd., Londres; J.E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, páginas 147 y siguientes; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5ª Ed., McGraw-Hill, Nueva York 1973, páginas 8--57.

Para detalles adicionales para la formulación de agentes fitoprotectores véase, por ejemplo, G.C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, 1961, páginas 81–96 y J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5ª Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, páginas 101--103.

Las preparaciones agroquímicas contienen, generalmente, del 0,1 al 99 % en peso, en particular del 0,1 al 95 % en peso, de compuestos según la invención.

En los polvos humectables la concentración de principios activos es, por ejemplo, del 10 al 90 % en peso, estando constituido el resto hasta el 100 % en peso por los componentes de formulación habituales. En el caso de concentrados emulsionables, la concentración de principios activos es del 1 al 90, preferentemente del 5 al 80 % en peso. Las formulaciones en forma de polvo contienen del 1 al 30 % en peso, preferentemente la mayor parte de las veces del 5 al 20 % en peso, de principio activo, las soluciones pulverizables contienen aproximadamente del 0,05 al 80, preferentemente del 2 al 50 % en peso, de principio activo.

En el caso de granulados dispersables en agua, el contenido en principio activo depende en parte de si el compuesto activo está presente en forma líquida o sólida y de los coadyuvantes de granulación, cargas, etc, que se usan. En los granulados dispersables en agua, el contenido en principio activo se encuentra, por ejemplo, entre el 1 y el 95 % en peso, preferentemente entre el 10 y el 80 % en peso.

Además, las formulaciones de principios activos mencionadas contienen dado el caso los adhesivos, humectantes, dispersantes, emulsionantes, agentes de penetración, conservantes, crioprotectores y disolventes, cargas, vehículos y colorantes, antiespumantes, inhibidores de la evaporación y agentes que influyen sobre el valor del pH o sobre la viscosidad habituales en cada caso.

Los procedimientos de tratamiento según la invención se usan preferentemente sobre organismos modificados genéticamente, como por ejemplo partes o partes de plantas.

Las plantas modificadas genéticamente, denominadas plantas transgénicas, son plantas en las que se ha integrado un gen heterólogo en el genoma de manera estable.

El concepto "gen heterólogo" significa en esencia un gen que se ha preparado o ensamblado en el exterior de la planta y que mediante la introducción en el genoma del núcleo celular, en el genoma de los cloroplastos o en el genoma hipocondrial de la planta transformada confiere propiedades agronómicas nuevas o mejoradas o de otro tipo, que expresa la proteína o el polipéptido que interesa o que anula o que reduce la actividad de otro gen presente en la planta o de otros genes presentes en la planta (por ejemplo por medio de tecnología antisentido, tecnología de cosupresión o tecnología de ARNi [ARN de interferencia]). Un gen heterólogo presente en el genoma se denomina también transgén. Un transgén, definido a través de su presencia específica en el genoma de las plantas, se describe como un evento de transformación o transgénico.

Dependiendo de las especies o variedades de plantas, su ubicación y sus condiciones de crecimiento (suelos, clima, periodo de vegetación, alimentación), el tratamiento según la invención puede provocar efectos superaditivos (sinérgicos). Por lo tanto son posibles, por ejemplo, los efectos siguientes, que sobrepasan los efectos realmente esperados: reducción de las cantidades de aplicación y/o ampliación del espectro de actividad y/o aumento de la actividad de las sustancias activas y de las composiciones que pueden usarse según la invención, crecimiento mejorado de las plantas, mayor tolerancia frente a altas o bajas temperaturas, mayor tolerancia frente a la sequedad o al contenido de agua o sal del suelo, mayor rendimiento de floración, facilidad de recolección, aceleración de la maduración, mayor rendimiento de cosecha, frutos más grandes, mayor altura de la planta, hojas de un verde intenso, adelanto de la floración, mayor calidad y/o valor alimenticio del producto recolectado, mayor concentración de azúcar en los frutos, posiblidad de almacenamiento y/o transformación del producto recolectado más favorables.

10

15

20

35

40

45

50

55

60

En determinadas cantidades de aplicación, las combinaciones de principios activos según la invención pueden ejercer también una actividad de fortalecimiento en las plantas. Son apropiados, por ello, para la movilización del sistema vegetal de defensa contra el ataque de hongos fitopatógenos no deseados y/o microorganismos y/o virus. Esto puede ser, dado el caso, uno de los motivos del aumento de la actividad de las combinaciones según la invención, por ejemplo contra hongos. Las sustancias que fortalecen las plantas (inductores de resistencia) pueden referirse en el presente contexto también a las sustancias o combinaciones de sustancias que tienen la capacidad de estimular el sistema defensivo de las plantas de tal manera que las plantas tratadas, cuando se inoculan virus y/o microorganismos y/o hongos fitopatógenos no deseados, presentan un grado de resistencia considerable contra estos virus y/o microorganismos y/o hongos fitopatógenos no deseados. En el presente caso se entiende por virus y/o microorganismos y/o hongos fitopatógenos no deseados virus, bacterias y hongos fitopatógenos. Las sustancias según la invención pueden usarse, por ello, para la protección de plantas contra el ataque de los patógenos mencionados durante un determinado periodo tras el tratamiento. El periodo dentro del cual tiene efecto dicha protección se extiende generalmente de 1 a 10 días, preferentemente de 1 a 7 días, tras el tratamiento de las plantas con los principios activos.

Las plantas que se tratan además de modo preferente según la invención son resistentes frente a uno o varios factores de estrés biótico, es decir, estas plantas presentan una defensa mejorada frente a parásitos microbianos o animales tales como nematodos, insectos, ácaros, hongos, bacterias, virus y/o viroides fitopatógenos.

Además de las plantas y las variedades de plantas mencionadas anteriormente, pueden tratarse también según la invención las que son resistentes frente a uno o varios factores de estrés abiótico.

30 Las condiciones de estrés abiótico pueden incluir, por ejemplo, sequías, condiciones de frío y de calor, estrés osmótico, inundación, aumento de la salinidad del suelo, aumento de la exposición a minerales, condiciones de ozono, condiciones de luz intensa, disponibilidad limitada de nutrientes nitrogenados, disponibilidad limitada de nutrientes fosforados o elusión de la sombra.

Plantas y variedades de plantas que también pueden tratarse según la invención son las plantas que se caracterizan por un aumento de las características de rendimiento de cosecha. Un aumento del rendimiento de la cosecha puede ser, en dichas plantas, el resultado de, por ejemplo, mejor fisiología de la planta, mejor crecimiento y mejor desarrollo, como un uso de agua eficaz, retención de agua eficaz, uso mejorado del nitrógeno, asimilación de carbono mejorada, fotosíntesis mejorada, eficacia de germinación mejorada y aceleración de la maduración. El rendimiento puede verse afectado, además, por una arquitectura de la planta mejorada (en condiciones de estrés o de no estrés), incluyendo floración temprana, controles de la floración para la producción de semillas híbridas, fortaleza de la plántula, tamaño de la planta, número y separación de los internodios, crecimiento de las raíces, tamaño de las semillas, tamaño de los frutos, tamaño de las vainas, número de vainas o espigas, número de semillas por vaina o espiga, peso de las semillas, relleno aumentado de las semillas, reducción de la dispersión de semillas, reducción de roturas de las vainas, así como estabilidad. Otras características de rendimiento incluyen la composición de las semillas, tal como el contenido en hidratos de carbono, el contenido en proteínas, el contenido en aceite y la composición del aceite, valor nutricional, disminución de compuestos desfavorables para la nutrición, capacidad de almacenamiento y de procesamiento mejorada.

Las plantas que pueden tratarse según la invención son plantas híbridas, que ya expresan las características de heterosis o los efectos híbridos, lo que en general conduce a un incremento de rendimiento y de fortaleza, y una mejora de la salud y de la resistencia frente a factores de estrés biótico y abiótico. Tales plantas se producen normalmente cruzando una línea parental endogámica estéril masculina (progenitor femenino) con otra línea parental endogámica fértil masculina (progenitor masculino). Las semillas híbridas se cosechan de forma típica de las plantas estériles masculinas y se venden a los reproductores. Las plantas estériles masculinas pueden producirse ocasionalmente (por ejemplo el maíz) mediante despenechado (es decir, eliminación mecánica de los órganos reproductores o de las flores masculinas), pero, de modo más típico, la esterilidad masculina es el resultado de determinantes genéticos en el genoma de las plantas. En este caso, y especialmente cuando se trate de las semillas del producto deseado que se quiere cosechar a partir de las plantas híbridas, es útil, normalmente, asegurar que se restaura por completo la fertilidad masculina en las plantas híbridas, las cuales contienen determinantes genéticos responsables de la esterilidad masculina. Esto puede lograrse mientras que se asegure que los progenitores masculinos poseen los genes de restauración de la fertilidad adecuados capaces de restaurar la fertilidad masculina en plantas híbridas que contienen los determinantes genéticos responsables de la esterilidad

masculina. En el citoplasma pueden localizarse determinantes genéticos de esterilidad masculina. Se han descrito ejemplos de esterilidad masculina citoplasmática (CMS), por ejemplo para especies de Brassica. Sin embargo, también pueden localizarse determinantes genéticos de esterilidad masculina en el genoma nuclear. También se pueden obtener plantas estériles masculinas con procedimientos de biotecnología vegetal, tales como ingeniería genética. En el documento WO 89/10396 se describe un modo particularmente favorable de obtención de plantas estériles masculinas, en el que, por ejemplo, se expresa selectivamente una ribonucleasa como una barnasa en las células del tapete en los estambres. La fertilidad puede restaurarse entonces mediante la expresión en las células del tapete de un inhibidor de la ribonucleasa tal como barstar.

Plantas o variedades de plantas (obtenidas por medio de procedimientos de biotecnología vegetal, como la ingeniería genética) que se pueden tratar según la invención son plantas tolerantes a herbicidas, es decir, plantas que se han hecho tolerantes a uno o varios herbicidas determinados. Dichas plantas pueden obtenerse bien mediante transformación genética o bien mediante selección de plantas que contengan una mutación que confiera tolerancia a herbicidas.

Plantas tolerantes a herbicidas son por ejemplo plantas tolerantes al glifosato, es decir, plantas que se han hecho tolerantes al herbicida glifosato o a sus sales. Por ejemplo, pueden obtenerse plantas tolerantes al glifosato mediante la transformación de la planta con un gen que codifica la enzima 5-enolpiruvilshikimato-3-fostatosintasa (EPSPS). Ejemplos de tales genes EPSPS son el gen aroA (mutante CT7) de la bacteria *Salmonella typhimurium*, el gen CP4 de la bacteria *Agrobacterium sp.*, los genes que codifican una EPSPS de la petunia, una EPSPS del tomate o una EPSPS de la eleusine. Puede tratarse también de una EPSPS mutada. Las plantas tolerantes al glifosato pueden obtenerse también expresando un gen que codifica la enzima oxidorreductasa. Las plantas tolerantes al glifosato pueden obtenerse también expresando un gen que codifica la enzima acetiltransferasa. Las plantas tolerantes al glifosato pueden obtenerse también seleccionando plantas que contienen mutaciones naturales de los genes mencionados anteriormente.

Otras plantas resistentes a herbicidas son por ejemplo plantas que se han hecho tolerantes a herbicidas que inhiben la enzima glutaminasintasa, tales como bialafos, fosfinotricina o glufosinato. Tales plantas pueden obtenerse expresando una enzima que desintoxique el herbicida o un mutante de la enzima glutaminasintasa resistente a la inhibición. Dicha enzima desintoxicante eficaz es, por ejemplo, una enzima que codifica la fosfinotricina acetiltransferasa (tal como la proteína bar o la proteína pat de especies de estreptomices). Se han descrito plantas que expresan una fosfinotricina acetiltransferasa exógena.

25

50

55

Otras plantas tolerantes a herbicidas son también las plantas que se han hecho tolerantes a herbicidas que inhiben la enzima hidroxifenilpiruvato dioxigenasa (HPPD). Las hidroxifenilpiruvato dioxigenasas son enzimas que catalizan la reacción en la que el para-hidroxifenilpiruvato (HPP) se transforma en homogentisato. Se pueden transformar plantas tolerantes a inhibidores de HPPD con un gen que codifique una enzima HPPD resistente de origen natural o un gen que codifique una enzima HPPD mutada. Puede también obtenerse tolerancia frente a inhibidores de HPPD transformando plantas con genes que codifican ciertas enzimas que posibilitan la formación de homogentisato a pesar de la inhibición de la enzima nativa de HPPD por medio del inhibidor HPPD. La tolerancia de plantas a los inhibidores HPPD puede también mejorarse transformando plantas que adicionalmente a un gen que codifica una enzima tolerante al HPPD, tienen un gen que codifica una enzima prefenato deshidrogenasa.

Otras plantas resistentes a herbicidas adicionales son plantas que se han hecho tolerantes a inhibidores de acetolactato sintasa (ALS). Los inhibidores de la ALS conocidos incluyen, por ejemplo, sulfonilurea, imidazolinona, triazolopirimidina, pirimidiniloxi(tio)benzoato y/o herbicidas de sulfonilaminocarbonil-triazolinona. Se sabe que diferentes mutaciones en la enzima ALS (también conocida como ácido acetohidroxi sintasa, AHAS) confieren tolerancia frente a diversos herbicidas o grupos de herbicidas. En la publicación internacional WO 1996/033270 se describe la producción de plantas tolerantes a la sulfonilurea y de plantas tolerantes a la imidazolinona. En el documento WO 2007/024782, por ejemplo, se describen también otras plantas tolerantes a la sulfonilurea y a la imidazolinona.

Otras plantas resistentes a herbicidas adicionales son las plantas que se han hecho tolerantes a inhibidores de ACCasa.

Otras plantas tolerantes frente a imidazolinona y/o sulfonilurea pueden obtenerse mediante mutagénesis inducida, mediante selección en cultivos celulares en presencia de herbicidas o mediante cultivo de mutación.

Plantas o variedades de plantas (obtenidas por procedimientos de biotecnología vegetal, tales como la ingeniería genética), que pueden tratarse también según la invención, son las plantas transgénicas resistentes a los insectos, es decir, plantas que se han hecho resistentes al ataque de ciertos insectos diana. Dichas plantas pueden obtenerse bien mediante transformación genética o bien mediante selección de plantas que contengan una mutación que confiera tal resistencia a los insectos.

La expresión "planta transgénica resistente a insectos" comprende, en el presente contexto, cualquier planta que contenga al menos un transgén que comprenda una secuencia de codificación que codifique:

- 1) una proteína cristalina insecticida de *Bacillus thuringiensis* o una porción insecticida de la misma, tal como las proteínas cristalinas insecticidas que se enumeran en Internet en el sitio: http://www.lifesci.sussex.ac.uk/Home/Neil Crickmore/Bt/, o porciones insecticidas de las mismas, por ejemplo proteínas de las clases de proteínas Cry: Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1F, Cry2Ab, Cry3Ae o bien Cry3Bb o porciones insecticidas de las mismas; o
- 2) una proteína cristalina de *Bacillus thuringiensis* o una porción de la misma, que tiene actividad insecticida en presencia de una segunda proteína cristalina diferente de *Bacillus thuringiensis* o una porción de la misma, como la toxina binaria que consta de las proteínas cristalinas Cy34 y Cy35; o
- 3) una proteína híbrida insecticida, que comprende partes de dos proteínas cristalinas insecticidas diferentes de Bacillus thuringiensis, tal como un híbrido de la proteína de 1) anterior o un híbrido de la proteína de 2) anterior, por ejemplo la proteína Cry1A.105, que se produce del evento del maíz MON98034 (documento WO 2007/027777); o

5

15

20

30

35

- 4) una proteína de uno cualquiera de los puntos 1) a 3) anteriores en la que algunos aminoácidos, en particular de 1 a 10, han sido reemplazados por otro aminoácido, para obtener una mayor actividad insecticida frente a una especie de insectos diana y/o para ampliar el espectro de especies de insectos diana afectadas y/o debido a las modificaciones inducidas en el ADN codificante durante la clonación o la transformación, tales como la proteína Cry3Bb1 en los eventos del maíz MON863 o MON88017 o la proteína Cry3A en el evento del maíz MIR 604.
 - 5) una proteína insecticida segregada por el Bacillus thuringiensis o el Bacillus cereus o una porción insecticida de la misma, tal como las proteínas insecticidas vegetativas (VIP), que se enumeran en Internet en el sitio: http://www.lifesci.sussex.ac.uk/Home/Neil_Crickmore/Bt/vip.html, por ejemplo proteínas de la clase de proteínas VIP3Aa; o
 - 6) una proteína segregada por el *Bacillus thuringiensis* o el *Bacillus cereus*, que en presencia de una segunda proteína segregada por el *Bacillus thuringiensis* o el *B. cereus* tiene actividad insecticida, como la toxina binaria compuesta por las proteínas VIP1A y VIP2A.
- 7) una proteína híbrida insecticida, que comprende partes de diferentes proteínas segregadas por el Bacillus thuringiensis o el Bacillus cereus, tales como un híbrido de la proteína de 1) anterior o en híbrido de la proteína de 2) anterior; o
 - 8) una proteína según uno de los puntos 1) a 3) anteriores, en la que algunos aminoácidos, en particular de 1 a 10, han sido reemplazados por otro aminoácido, para obtener una mayor actividad insecticida frente a una especie de insectos diana y/o para ampliar el espectro de especies de insectos diana afectados y/o debido a las modificaciones inducidas en el ADN codificante durante la clonación o la transformación (mientras todavía codifica una proteína insecticida), como la proteína Cry3A en el evento del algodón COT 102.
 - Naturalmente, las plantas transgénicas resistentes a insectos incluyen también, en el presente contexto, las plantas que comprenden una combinación de genes que codifican una proteína de algunas de las clases mencionadas anteriormente de 1 a 8. En una forma de realización, una planta resistente a insectos contiene más de un gen transgénico que codifica una proteína según cualquiera de las clases anteriormente de 1 a 8, para ampliar el espectro de especies de insectos diana o para retrasar el desarrollo de una resistencia de los insectos frente a las plantas, usando diversas proteínas que son insecticidas para las mismas especies de insectos diana, que presentan sin embargo un modo de acción diferente, como la unión en diferentes sitios de unión del receptor en el insecto.
- Las plantas o variedades de plantas (que pueden obtenerse por procedimientos de biotecnología vegetal, tales como la ingeniería genética) que también se pueden tratar según la invención son tolerantes a factores de estrés abiótico. Dichas plantas pueden obtenerse bien mediante transformación genética o bien mediante selección de plantas que contengan una mutación que confiera tal resistencia al estrés. Las plantas particularmente útiles con tolerancia al estrés incluyen:
- a. Plantas que contienen un gen transgénico capaz de disminuir la expresión y/o la actividad del gen de la poli(ADP-ribosa) polimerasa (PARP) en las células vegetales o en las plantas.
 - b. Plantas que contienen un gen transgénico que mejora la tolerancia al estrés, capaz de reducir la expresión y/o la actividad de genes de plantas o de células vegetales que codifican PARG;
- c. Plantas que contienen un gen transgénico que mejora la tolerancia al estrés que codifica una enzima funcional de plantas de la ruta de biosíntesis de salvamento de nicotinamida adenina dinucleótido, que incluye nicotinamidasa, nicotinato fosforribosiltransferasa, ácido nicotínico mononucleótido adeniltransferasa, nicotinamida adenina dinucleotidosintetasa o nicotinamida fosforribosiltransferasa.

Plantas o variedades de plantas (que se han obtenido por procedimientos de biotecnología vegetal, como la ingeniería genética) que también se pueden tratar según la invención presentan una cantidad, calidad y/o capacidad

de almacenamiento del producto cosechado alterada y/o propiedades alteradas de determinados componentes del producto cosechado, tales como, por ejemplo:

- 1) Plantas transgénicas que sintetizan un almidón modificado, que está modificado en sus propiedades fisicoquímicas, en particular el contenido en amilosa o la relación amilosa/amilopectina, el grado de ramificación, la longitud media de las cadenas, la distribución de las cadenas laterales, el comportamiento de la viscosidad, la estabilidad del gel, el tamaño de grano de almidón y/o la morfología del grano de almidón, en comparación con el almidón sintetizado en células de plantas o en plantas de tipo silvestre, de tal manera que este almidón modificado es más adecuado para determinadas aplicaciones.
- 2) Plantas transgénicas que sintetizan polímeros de hidratos de carbono distintos al almidón o polímeros de hidratos de carbono distintos al almidón con propiedades alteradas en comparación con plantas de tipo silvestre sin modificación genética. Ejemplos son plantas que producen polifructosa, en particular de los tipos inulina y levano, plantas que producen 1,4-alfa-glucano, plantas que producen 1,4-alfa-glucano 1,6-alfa ramificado y plantas que producen alternano;
 - 3) Plantas transgénicas que producen hialuronano.

5

40

45

50

- Plantas o variedades de plantas (que pueden obtenerse por procedimientos de biotecnología vegetal, tales como la ingeniería genética) que también se pueden tratar según la invención son plantas tales como plantas de algodón con características de fibra alteradas. Dichas plantas pueden obtenerse bien mediante transformación genética o bien mediante selección de plantas que contengan una mutación que confiera tales características de fibra alteradas e incluyen:
- 20 a) plantas tales como plantas de algodón que contienen una forma alterada de genes de celulosasintasa,
 - b) plantas tales como las plantas de algodón que contienen una forma alterada de los ácidos nucleicos homólogos rsw2 y rsw3;
 - c) plantas tales como plantas de algodón con una expresión aumentada de sacarosafosfatosintasa;
 - d) plantas tales como plantas de algodón con una expresión aumentada de sacarosasintasa;
- e) plantas tales como plantas de algodón en las que el momento de control de paso de plasmodesmos basado en la célula de fibra está alterado, por ejemplo mediante regulación a la baja de β–1,3-glucanasa selectiva de fibras;
 - f) plantas tales como plantas de algodón con fibras con reactividad alterada por ejemplo mediante la expresión del gen de la N-acetilglucosamintransferasa, incluyendo nodC, y de los genes de la quitina sintasa.
- Plantas o variedades de plantas (que pueden obtenerse por procedimientos de biotecnología vegetal tales como la ingeniería genética) que también se pueden tratar según la invención son plantas tales como colza o plantas de Brassica relacionadas con características modificadas de composición de aceite. Dichas plantas pueden obtenerse bien mediante transformación genética o bien mediante selección de plantas que contengan una mutación que confiera tales características de aceite alteradas e incluyen:
 - a) plantas tales como plantas de colza que producen aceite con un alto contenido en ácido oleico;
- 35 b) plantas tales como plantas de colza que producen el aceite con un bajo contenido en ácido linoleico.
 - c) plantas tales como plantas de colza que producen el aceite con un bajo contenido en ácidos grasos.

Plantas transgénicas particularmente útiles que se pueden tratar según la invención son plantas con uno o más genes que codifican una o varias toxinas y son las plantas transgénicas que se ofertan bajo los nombres comerciales siguientes: YIELD GARD® (por ejemplo maíz, algodón, soja), KnockOut® (por ejemplo maíz), BiteGard® (por ejemplo maíz), BT-Xtra® (por ejemplo maíz), StarLink® (por ejemplo maíz), Bollgard® (algodón), Nucotn® (algodón), Nucotn 33B® (algodón), NatureGard® (por ejemplo maíz), Protecta® y NewLeaf® (patata). Ejemplos de plantas tolerantes a herbicidas que son de mencionar son variedades de maíz, variedades de algodón y variedades de soja que se venden con los nombres comerciales siguientes: Roundup Ready® (tolerancia a glifosato, por ejemplo maíz, algodón, habas de soja), Liberty Link® (tolerancia a fosfinotricina, por ejemplo colza), IMI® (tolerancia a imidazolinonas) y SCS® (tolerancia a sulfonilureas), por ejemplo maíz. Las plantas resistentes a herbicidas (plantas cultivadas de forma convencional para la tolerancia a herbicida) que son de mencionar incluyen las variedades que se venden con el nombre Clearfield® (por ejemplo maíz).

Plantas transgénicas particularmente útiles que se pueden tratar según la invención son plantas que contienen eventos de transformación o una combinación de eventos de transformación y que se enumeran por ejemplo en los archivos de distintas administraciones nacionales o regionales (véase por ejemplo http://gmoinfo.jrc.it/gmp_browse.aspx y http://www.agbios.com/dbase.php).

Los conceptos "principios activos" o "compuestos" incluyen siempre también las combinaciones de principios activos mencionadas en el presente documento.

Ejemplos de preparación.

Ejemplo II-1

5

15

Se calientan a reflujo 610 mg (3 mmol) del éster etílico del ácido 1-metoxi-4-hidroxi-piperidincarboxílico y 590 mg (3 mmol) del cloruro de ácido mesitilacético en 20 ml de tolueno durante 12 h, se someten al evaporador rotatorio y el residuo se reparte entre lejía de sodio al 5 % y diclorometano. La fase orgánica se seca, se concentra y se purifica mediente cromatografía en gel de sílice (eluyente: diclorometano/metanol 100:10).

10 Rendimiento:

440 mg (28 % d.t.).

logP(HCOOH) = 4,28

M+1 (CL/EM) = 364,1

RMN de 1 H (400 MHz,d6-DMSO) = 1,1 (t,3H), 1,95 (m,4H), 2,2 (s,3H), 2,23 (s,6H), 3,10 (m,4H), 3,40 (s,3H), 3,68 (s,2H), 4,05 (c,2H), 6,85 (s,2H) ppm.

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

| Ejemplo Nº | W | X | Υ | Z | В | R ⁸ | CL/EM + RMN |
|-------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|---------|-------------------------------|-------------------------------|-------------|
| II-2 | Н | CH ₃ | CH₃ | CH₃ | CH₃ | C ₂ H ₅ | 2) |
| II-3 | CH₃ | C ₂ H ₅ | CH₃ | Н | CH₃ | C ₂ H ₅ | 3) |
| II-4 | Н | CH ₃ | Н | 4-Cl-Ph | CH₃ | C ₂ H ₅ | 4) |
| II-5 | CH ₃ | CH ₃ | Н | 4-Cl-Ph | CH₃ | C ₂ H ₅ | 5) |
| II-6 | CH₃ | C ₂ H ₅ | 4-Cl-Ph | Н | CH₃ | C ₂ H ₅ | 6) |
| II-7 | CH₃ | CH ₃ | CH₃ | Н | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | M+1: 378,2 |
| II-8 | CH ₃ | CH ₃ | Н | 4-F-Ph | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | M+1: 458,3 |
| II-9 | CH ₃ | CH ₃ | Н | 4-F-Ph | CH ₃ | C ₂ H ₅ | M+1: 444,2 |
| II-10 | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | Н | CH₃ | C ₂ H ₅ | M+1: 392,3 |
| II-11 | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | Н | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | M+1: 406,2 |
| II-12 | CH₃ | CH ₃ | Н | 4-Cl-Ph | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | M+1: 474,2 |
| II-13 | Н | CH ₃ | Н | 4-Cl-Ph | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | M+1: 460,2 |
| PH = fenilo | | | | | | · | • |

20 Los ejemplos II-7 a II-13 se usaron sin purificación adicional y aclaración de estructura en la preparación de los compuestos I-a-7 a I-a-13.

- 2) RMN de 1 H (400 MHz, d6-DMSO): 1,11 (t, 3H, $C_{2}H_{5}$), 4,07 (c, 2H, $C_{2}H_{5}$), 6,93 (m, 2H, ArH) ppm CL/EM M+1: 364,2
- 3) RMN de 1 H (400 MHz, d6-DMSO): 1,12 (t, 3H, $C_{2}H_{5}$), 4,05 (c ,2H, $C_{2}H_{5}$), 6,84 (m, 2H, ArH) ppm CL/EM M+1: 378.2
- 5 4) RMN de 1 H (400 MHz, CDCl₃): 1,15 (t, 3H, C₂H₅), 2,32 (s, 3H, Ar CH₃), 4,20 (c, 2H, C₂H₅) ppm CL/EM M+1: 446,1
 - 5) RMN de 1 H (400 MHz, d6-DMSO): 1,10 (t, 3H, $C_{2}H_{5}$), 3,43 (s, 3H, N-O CH $_{3}$), 4,05 (c, 3H, $C_{2}H_{5}$) ppm CL/EM M+1: 430,2
 - 6) RMN de 1 H (400 MHz, d6-DMSO): 1,12 (m, 3H, $C_{2}H_{5}$), 4,08 (m ,2H, $C_{2}H_{5}$), 7,2-7,8 (m, 6H, ArH) ppm CL/EM M+1: 474,2

10 Ejemplo I-a-1

Se disponen 204 mg (1,81 mmol) de terc-butilato de potasio en 5 ml de N,N-dimetilformamida, se añade gota a gota una solución de 440 mg (1,21 mmol) del compuesto según el ejemplo (II-1) en 5 ml de N,N-dimetilformamida y se agita durante 12 h a temperatura ambiente. Para el procesamiento se elimina el disolvente en un evaporador rotatorio y el residuo se reparte entre agua y metil-terc-butiléter, la fase acuosa se acidifica con ácido clorhídrico 1 N y se extrae con diclorometano. La fase orgánica se seca y se somete al evaporador rotatorio. La purificación adicional se realiza mediante HPLC preparativa (fase: fase inversa 18, acetonitrilo/agua).

Rendimiento: 176 mg (45 % d.t.).

logP(HCOOH) = 2,15

20 M+1 (CL/EM) = 318,1

RMN de 1 H (400 MHz, d6-DMSO) = 1,58 (m,2H), 2,05 (s,6H), 2,22 (s,3H), 2,25 (m,2H), 2,75 (m,2H), 3,34 (m,2H), 3,48 (s,3H), 6,88 (s,2H) ppm.

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

$$\mathsf{B}^{\mathsf{O}-\mathsf{N}} \overset{\mathsf{O}-\mathsf{N}}{\underbrace{\hspace{1cm}}} \overset{\mathsf{O}-\mathsf{N}}{\underbrace{\hspace{1cm}}} \overset{\mathsf{N}}{\underbrace{\hspace{1cm}}} \mathsf{Y} \quad (\mathsf{I-a})$$

25

15

| Ejemplo Nº | W | X | Υ | Z | В | CL/EM + RMN |
|------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|---------|-------------------------------|-------------|
| I-a-2 | Н | CH ₃ | CH₃ | CH₃ | CH ₃ | 2) |
| I-a-3 | CH₃ | C ₂ H ₅ | CH₃ | Н | CH ₃ | 3) |
| I-a-4 | Н | CH ₃ | Н | 4-Cl-Ph | CH ₃ | 4) |
| I-a-5 | CH₃ | CH ₃ | Н | 4-Cl-Ph | CH ₃ | 5) |
| I-a-6 | CH₃ | C ₂ H ₅ | 4-Cl-Ph | Н | CH ₃ | 6) |
| I-a-7 | CH₃ | CH ₃ | CH₃ | Н | C ₂ H ₅ | 7) |
| I-a-8 | CH₃ | CH ₃ | Н | 4-F-Ph | C ₂ H ₅ | 8) |
| I-a-9 | CH₃ | CH₃ | Н | 4-F-Ph | CH ₃ | 9) |
| I-a-10 | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | CH₃ | Н | CH ₃ | 10) |
| I-a-11 | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | Н | C ₂ H ₅ | 11) |
| I-a-12 | CH₃ | CH₃ | Н | 4-Cl-Ph | C ₂ H ₅ | 12) |
| I-a-13 | Н | CH₃ | Н | 4-Cl-Ph | C ₂ H ₅ | 13) |

- 2) CL/EM M+1: 318,1 RMN de 1 H (400 MHz, d6-DMSO): 3,46 (s, 3H, N-OCH₃), 6,86 (m, 1H, ArH), 6,98 (m, 1H, ArH) ppm
- 3) CL/EM M+1: 332,2 RMN de ¹H (400 MHz, d6-DMSO): 3,47 (s,3H, N-O CH₃), 6,88 (m, 2H, ArH) ppm
- 4) CL/EM M+1: 400,1 RMN de ¹H (400 MHz, d6-DMSO): 2,19 (s, 3H, Ar CH₃), 3,47 (s,3H, N-O CH₃) ppm
- 5) CL/EM M+1: 414,1 RMN de ¹H (400 MHz, d6-DMSO): 1,98 (s, 3H, Ar CH₃), 2,14 (s, 3H, Ar CH₃), 3,47 (s, 3H, N-O CH₃) ppm
 - 6) CL/EM M+1: 428,2 RMN de 1 H (400 MHz, d6-DMSO): 2,16 (s, 3H, Ar CH₃), 3,48 (s,3H, N-OCH₃), 7,47 (m, 2H, ArH), 7,50 (m,2H, ArH), 7,69 (m,2H, ArH) ppm
- 7) CL-EM: M+1 = 332,3 RMN de 1 H (DMSO) = 1,10 (t,3H), 1,65 2,25 (m,4H), 2,05 (s,6H), 2,28 (s,3H), 2,60 (m,2H), 3,28 (m,2H), 3,70 (c,2H), 6,88 (s,2H) ppm.
 - 8) CL-EM: M+1 = 412,1 RMN de 1 H (DMSO) = 1,12 (t,3H), 1,70 (m,2H), 1,97 (s,3H), 2,13 (s,3H), 2,20 (m,2H), 2,62 (m,2H), 3,27 (m,2H), 3,69 (c,2H), 7,10-7,35 (m,6H) ppm
 - 9) CL-EM: M+1 = 398,2 RMN de ^{1}H (DMSO) = 1,70 (m,2H), 1,98 (s,3H), 2,15 (s,3H), 2,18 (m,2H), 2,58 (m,2H), 3,35 (m,2H), 3,49 (s,3H), 7,10-7,35 (m,6H) ppm
- 15 10) CL-EM: M+1 = 346,2 RMN de ¹H (DMSO) = 1,01 (t,6H), 1,65 (m,2H), 2,20 (m,2H), 2,28 (s,3H), 2,38 (m,4H), 2,59 (m,2H), 3,30 (m,2H), 3,48 (s,3H), 6,90 (s,2H) ppm
 - 11) CL-EM: M+1 = 360.2 RMN de 1 H (DMSO) = 1.02 (t,6H), 1.12 (t,3H), 1.63 (m,2H), 2.20 (m,2H), 2.28 (s,3H), 2.34 (c,4H), 2.63 (m,2H), 3.28 (m,2H), 3.69 (c,2H), 6.90 (s,2H) ppm
- 12) CL-EM: M+1 = 428,2 RMN de ¹H (DMSO) = 1,11 (t,3H), 1,70 (m,2H), 1,98 (s,3H), 2,14 (s,3H), 2,20 (m,2H), 2,63 (m,2H), 3,27 (m,2H), 3,70 (c,2H), 7,10-7,50 (m, 6H) ppm
 - 13) CL-EM: M+1=414,2 RMN de ^{1}H (CDCl₃) = 1,15 (t,3H), 1,20-3,70 (m,8H), 2,15 (s,3H), 3,72 (m,2H), 7,20-7,50 (m,7H) ppm

Ejemplo I-b-1

Se disponen 70 mg (0,22 mmol) del compuesto según el ejemplo I-a-1 y 27 mg (0,26 mmol) de trietilamina en 5 ml de tetrahidrofurano, se añaden 28 mg (0,26 mmol) de cloruro de ácido isobutírico y se agitá durante la noche a temperatura ambiente. Para el procesamiento se elimina el disolvente y el residuo se purifica mediante HPLC preparativa (fase inversa 18, acetonitrilo/aqua).

Rendimiento: 53 mg (62 % d.t.).

30 M+1 (CL/EM) = 388,2

RMN de 1 H (400MHz, CDCl₃) = 1,02 (d,6H), 1,85 (m,2H), 2,12 (s,6H), 2,24 (s,3H), 2,60 (m,1H), 2,85 (m,2H), 3,38 (m,2H), 3,57 (s,3H), 6,85 (s,2H) ppm.

De forma análoga al ejemplo (I-b-1) y según los datos generales de preparación se obtiene el compuesto de la fórmula (I-b-2):

$$H_3C$$
 O
 CH_3
 CH_3
 CH_3

M+1 (CL/EM) = 402,2

RMN de 1 H (400MHz, CDCl₃) = 0,95-1,15 (m, 9H, 3 CH₃ CH₂CH₃/ CH(CH₃)₂), 2,88 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 6,87 (s, 2H, ArH) ppm.

5 Ejemplo I-c-1

De forma análoga al ejemplo (I-b-1) se obtiene el ejemplo I-c-1.

M+1 (CL/EM) = 500,2

15

20

RMN de 1 H (400MHz, CDCl₃) = 0,74 (d, 6H, CH($\underline{CH_3}$)₂), 3,57 (s, 3H, OCH₃), 3,76 (d, 2H, $\underline{OCH_2}$ -CH(CH₃)₂) ppm.

10 Preparación del ejemplo XIV-1

$$H_3C^{O} \longrightarrow H_3C^{O} \longrightarrow H_3C^{O}$$

Se disponen 5,4 g (0,11 mol) de cianuro de sodio y 12,9 g (0,1 mol) de N-metoxi-piperidin-4-ona (conocido por Major y Düsch, Journal of Organic Chemistry, 1961, 26, 1867-74) en 14 ml de agua a 0 °C con agitación y se añaden gota a gota ácido sulfúrico diluido (20 ml de agua y 9,8 g de H₂SO₄), manteniendo la temperatura por debajo de 5 °C. La preparación se dejó discurrir durante la noche a temperatura ambiente y se vertió cuidadosamente a una solución de carbonato de potasio (21 g de carbonato de potasio en 150 ml de agua). La solución alcalina acuosa se saturó con cloruro de sodio, se extrajo dos veces con acetato de etilo y dos veces con cloroformo. Las fases orgánicas combinadas se secan sobre sulfato de sodio y se someten al evaporador rotatorio.

La cianhidrina pura de la fórmula (XVI-1) (15,6 g) se calienta a reflujo en una mezcla de 50 ml de ácido clorhídrico concentrado y 25 ml de agua durante 3 h, el disolvente se elimina en el evaporador rotatorio y el residuo se agita durante 1 h con 16,6 g (0,12 mol) de carbonato de potasio en etanol. La suspensión se ajusta a pH ácido con ácido sulfúrico concentrado y se somete a reflujo durante la noche. La mayor parte del etanol se elimina por destilación, se añade acetato de etilo al residuo y se añade solución de carbonato de potasio enfriada con hielo, manteniéndose el

pH entre 8 y 9. La fase orgánica se separa, se seca, el disolvente se elimina en el evaporador rotatorio y el residuo se destila al vacío de bomba de aceite (punto de ebullición: 50-53 °C).

Rendimiento:

4,86 g (24 % d.t. en todas las etapas)

5 logP(HCOOH): 0,94

CL/EM (M+1) 204,2

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃): 1,29 (t,3H), 1,72 (m,2H), 2,14 (m, 2H), 2,36 (ancho, 1H), 2,75 (m,2H), 3,55 (s,3H), 4,24 (c,2H) ppm.

De forma análoga al ejemplo (XIV-1) se obtiene el ejemplo (XIV-2)

$$C_2H_5$$
 $O \longrightarrow N \longrightarrow CO_2C_2H_{\epsilon}$
 $O \longrightarrow N \longrightarrow CO_2C_2H_{\epsilon}$
 $O \longrightarrow N \longrightarrow CO_2C_2H_{\epsilon}$

10

20

25

logP(HCOOH): 1,16

CL/EM (M+1) = 218,2

RMN de 1 H (400MHz, CDCl₃): 1,18 (t,3H), 1,30 (t,3H), 1,70 (m,2H), 2,15 (m,2H), 2,79 (m, 2H), 3,18 (m, 2H), 3,75 (m, 2H), 4,22 (m, 2H) ppm.

La determinación con CL-EM se lleva a cabo en el intervalo ácido a un pH de 2,7 usando ácido fórmico acuoso al 0,1 % y acetonitrilo (contiene ácido fórmico al 0,1 %) como eluyentes; gradiente lineal desde acetonitrilo al 10 % hasta acetonitrilo al 95 %.

La determinación con CL-EM se lleva a cabo en el intervalo neutro a pH de 7,8 usando solución acuosa de hidrogenocarbonato de amonio 0,001 molar y acetonitrilo como eluyentes; gradiente lineal desde acetonitrilo al 10 % hasta acetonitrilo al 95 %.

La calibración se lleva a cabo usando alcan-2-onas no ramificadas (con 3 a 16 átomos de carbono) con valores de logP conocidos (determinación de los valores de logP por medio de los tiempos de retención usando interpolación lineal entre dos alcanonas sucesivas).

Los valores de lambda-maX se calcularon por medio de espectros UV de 200 nm a 400 nm en el máximo de la señal cromatográfica.

Ejemplos de aplicación

Ejemplo 1

Ensayo de Phaedon (tratamiento de pulverización PHAECO)

Disolvente: 78,0 partes en peso de acetona

30 1,5 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 0,5 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

Para elaborar una preparación adecuada de principio activo se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades mencionadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua que contiene emulsionante a la concentración deseada.

35 Se pulverizan discos de hojas de col china (Brassica pekinensis) con una preparación de principio activo a la concentración deseada y después de secarlas se infestan con larvas del escarabajo de la mostaza (Phaedon cochleariae).

Después de 7 días se determina el tanto por ciento de actividad. A este respecto, un 100 % significa que todas las larvas de escarabajo han sido exterminadas; un 0 % que no se ha destruido ninguna larva de escarabajo.

En este ensayo, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran una actividad del 100 % para una cantidad de aplicación de 500 g/ha:

Ej. Nº: I-a-4, I-a-6, I-a-13

Ejemplo 2

5 Ensayo 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 elaborar una preparación adecuada de principio activo se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades mencionadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua que contiene emulsionante a la concentración deseada.

Se pulverizan discos de hojas de col china (*Brassica pekinensis*), que están infestados con todos los estadios del pulgón verde del melocotonero (*Myzus persicae*), con una preparación de principios activos a la concentración deseada.

Después de 6 días se determina el tanto por ciento de actividad. A este respecto, el 100 % significa que todos los pulgones han sido exterminados; el 0 % que no se ha destruido ningún pulgón.

En este ensayo, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran una actividad del 100 % para una cantidad de aplicación de 500 g/ha:

Ej. Nº: I-a-2, I-a-3, I-a-4, I-a-7, I-a-8, I-a-9, I-a-10, I-a-11, I-a-12, I-a-13

20 En este ensayo, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran una actividad del 100 % para una cantidad de aplicación de 100 g/ha: Ej. Nº: I-a-5

Ejemplo 3

Ensayo de Spodoptera frugiperda (tratamiento de pulverización SPODFR)

Disolvente: 78,0 partes en peso de acetona

25 1,5 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 0,5 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

Para elaborar una preparación adecuada de principio activo se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades mencionadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua que contiene emulsionante a la concentración deseada.

30 Se pulverizan discos de hojas de maíz (*Zea mays*) con una preparación de principios activos a la concentración deseada y después de secar se infestan con orugas del gusano cogollero (*Spodoptera frugiperda*).

Después de 7 días se determina el tanto por ciento de actividad. A este respecto, un 100 % significa que todas las orugas han muerto; un 0 % que ninguna oruga ha muerto.

En este ensayo, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran una actividad ≥ 80 % para una cantidad de aplicación de 500 g/ha:

Ej. Nº: I-a-5

En este ensayo, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran una actividad ≥ 100 % para una cantidad de aplicación de 100 g/ha:

Ej. Nº: I-a-12

40 Ejemplo 4

Ensayo de Tetranychus, resistente a OP (tratamiento de pulverización TETRUR)

Disolvente: 78,0 partes en peso de acetona

1,5 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 0,5 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

Para elaborar una preparación adecuada de principio activo se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades mencionadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua que contiene emulsionante a la concentración deseada.

5 Discos de hojas de alubia (*Phaseolus vulgaris*) infestados por todos los estadios de tetraníquidos (*Tetranychus urticae*) se pulverizan con una preparación de sustancia activa a la concentración deseada.

Después de 6 días se determina el tanto por ciento de actividad. A este respecto, el 100 % significa que se han exterminado todos los tetraníquidos; el 0 % que no se ha destruido ningún tetraníquido.

En este ensayo, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran una actividad ≥ 80 % para una cantidad de aplicación de 100 g/ha:

Ej. Nº: I-a-3, I-a-4, I-a-5, I-a-6, I-a-7, I-a-8, I-a-9, I-a-12, I-a-13

En este ensayo, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran una actividad ≥ 90 % para una cantidad de aplicación de 100 g/ha:

Ei. Nº: I-a-9, I-a-13

15 **Ejemplo 5**

20

25

35

1. Actividad herbicida antes del brote

Semillas de malas hierbas o plantas de cultivo mono- y dicotiledóneas se colocan en macetas de fibra de madera en tierra arcillosa arenosa y se tapan con tierra. A continuación, los compuestos de ensayo formulados en forma de polvos humectables (WP) se aplican como suspensión acuosa con una cantidad de aplicación de agua calculada de 600 l/ha añadiendo el 0,2 % de humectante en dosificaciones diferentes sobre la superficie de la tierra de recubrimiento.

Tras el tratamiento se disponen las macetas en un invernadero y se mantienen en buenas condiciones de crecimiento para las plantas de ensayo. La evaluación visual de los daños en el brote de las plantas de ensayo se realiza después de un periodo de ensayo de aproximadamente 3 semanas en comparación con controles no tratados (actividad herbicida en porcentaje: 100 % de actividad = las plantas han muerto, 0 % de actividad = como en las plantas control).

Los compuestos siguientes muestran junto con los compuestos mencionados con 320 g/ha de i.a. frente a Alopecurus myosuroides, Echinocloa crus-galli y Lolium multiflorum una actividad antes del brote ≥ 80 %: I-a-3, I-a-10.

30 2. Actividad herbicida después del brote

Semillas de malas hierbas o plantas de cultivo mono- y dicotiledóneas se disponen en macetas de fibra de madera en tierra arcillosa arenosa, se tapan con tierra y se trasladan a un invernadero con buenas condiciones de crecimiento. 2-3 semanas después de la siembra se tartan las plantas de ensayo en el estadio de una hoja. Los compuestos de ensayo formulados como polvos humectables (WP) se pulverizan sobre la parte verde de las plantas en diferentes dosificaciones con una cantidad de agua de aplicación calculada de 600 l/ha con la adición de un 0,2 % de humectante. Tras aproximadamente 3 semanas de tiempo de espera, las plantas de ensayo en el invernadero en condiciones óptimas de crecimiento se evalúa la actividad del preparado visualmente en comparación con controles no tratados (actividad herbicida en porcentaje (%): 100 % de actividad = las plantas han muerto, 0 % de actividad = como en las plantas control).

40 Junto con los compuestos mencionados, los compuestos siguientes muestran con 80 g/ha de frente Alopecurus myosuroides, Echinocloa crus-galli, Lolium multiflorum y Setaria viridis a una actividad después del brote ≥ 80 %: I-a-3, Ia- 10, I-a-11.

Uso de protectores selectivos:

Debe ananlizarse adicionalmente si el protector puede mejorar la tolerancia por las plantas de las sustancias de ensayo en las plantas de cultivo, se usan las posibilidades siguientes para el uso del protector:

- Se desinfectas semillas de las plantas de cultivo antes de la siembra con la sustancia protectora (datos de la cantidad de protector en porcentaje con relación al peso de semillas)
- Se pulverizan las plantas de cultivo antes de usar las sustancias de ensayo con el protector con una cantidad de aplicación por hectárea determinada (habitualmente 1 día antes del uso de las sustancias de ensayo).

- Se aplica el protector conjuntamente con la sustancia de ensayo en forma de mezcla de tanque (datos de la cantidad de protector en g/ha o como relación con respecto al herbicida).

Ensayos en recipiente con cereales en invernadero

Mefenpir 1 día antes de la aplicación de herbicida

| | | 10 días después de la aplicación | 10 días después de la aplicación |
|----------------------------|--------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | Cantidad de aplicación g | Cebada de verano | Trigo de verano observado |
| | de i.a./ha | observada (%) | (%) |
| Ejemplo (I-a-3) | 100 | 30 | 60 |
| | 50 | 30 | 50 |
| | 25 | 20 | 50 |
| | 12,5 | 15 | 40 |
| Ejemplo (I-a-3) + mefenpir | 100 + 50 | 20 | 30 |
| | 50 + 50 | 15 | 15 |
| | 25 + 50 | 10 | 15 |
| | 12,5 + 50 | 5 | 5 |

5

REIVINDICACIONES

1. Compuestos de la fórmula (I)

$$\begin{array}{c|c} G & X \\ A & & & \\ O & & & \\ \hline O & & & \\ \hline O & & & \\ \hline \end{array}$$

en la que

W representa hidrógeno, halógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo dado el caso sustituido, alcoxi, alqueniloxi, haloalquilo, haloalcoxi o ciano,

X representa halógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo dado el caso sustituido, alcoxi, alqueniloxi, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, haloalquilo, haloalcoxi, haloalqueniloxi, nitro o ciano,

Y y Z, independientemente uno de otro, representan hidrógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo dado el caso sustituido, alcoxi, halógeno, haloalquilo, haloalcoxi, ciano, nitro, o arilo o hetarilo, en cada caso, dado el caso, sustituidos,

A representa

10

B representa hidrógeno, alquilo, haloalquilo, alcoxialquilo, alcoxialcoxialquilo, representa alquenilo, alquinilo, en cada caso, dado el caso, sustituidos, representa cicloalquilo dado el caso interrumpido con heteroátomos, representa fenilalquilo, hetarilalquilo o representa un grupo latente de G,

t representa el número 0 o 1,

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

20 en los que

25

E 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, en cada caso, dado el caso, sustituidos con halógeno o ciano, o representa cicloalquilo o heterociclilo, en cada caso, dado el caso, sustituidos con halógeno, alquilo o alcoxi, o representa fenilo, fenilalquilo, hetarilo, fenoxialquilo o heteriloxialquilo, en cada caso, dado el caso, sustituidos,

R² representa alquilo, alquenilo, alcoxialquilo o polialcoxialquilo, en cada caso, dado el caso, sustituidos con halógeno o ciano, o representa cicloalquilo, fenilo o bencilo, en cada caso, dado el caso, sustituidos,

R³, R⁴ y R⁵, independientemente unos de otros, representan alquilo, alcoxi, alquilamino, dialquilamino, alquiltio, alqueniltio o cicloalquiltio, en cada caso, dado el caso, sustituidos con halógeno, o representa fenilo, bencilo fenoxi o feniltio, en cada caso, dado el caso, sustituidos,

R⁶ y R⁷, independientemente uno de otro, representan hidrógeno, representan alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alcoxi, alcoxialquilo sustituidos, en cada caso, dado el caso, con halógeno o ciano, o representa fenilo o bencilo, en cada caso, dado el caso, sustituidos, o conjuntamente con el átomo de N al que están unidos forman un ciclo que contiene dado el caso oxígeno o azufre y dado el caso sustituido.

10 2. Compuestos de la fórmula (I) según la reivindicación 1, en la que

5

15

20

W representa hidrógeno, halógeno, alquilo C_1 - C_6 , alquenilo C_2 - C_6 , alquinilo C_2 - C_6 , cicloalquilo C_3 - C_6 dado el caso sustituido de una a dos veces con alquilo C_1 - C_2 , alcoxi C_1 - C_2 , flúor, cloro, trifluorometilo o cicloalquilo C_3 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_4 , haloalcoxi C_1 - C_4 o ciano,

X representa halógeno, alquilo C_1 - C_6 , alquenilo C_2 - C_6 , alquinilo C_2 - C_6 , cicloalquilo C_3 - C_6 dado el caso sustituido de una a dos veces con alquilo C_1 - C_2 , alcoxi C_1 - C_2 , flúor, cloro, trifluorometilo o cicloalquilo C_3 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_6 , alqueniloxi C_3 - C_6 , alquil C_1 - C_6 -sulfinilo, alquil C_1 - C_6 -sulfinilo, haloalcoxi C_1 - C_4 , haloalquenil C_3 - C_6 -oxi, nitro o ciano,

Y y Z, independientemente uno de otro, representan hidrógeno, halógeno, alquillo C_1 - C_6 , alquenillo C_2 - C_6 , cicloalquillo C_3 - C_6 dado el caso sustituido de una a dos veces con alquillo C_1 - C_2 , alcoxi C_1 - C_2 , flúor, cloro, trifluorometillo o cicloalquillo C_3 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , haloalquillo C_1 - C_6 , ciano, alquenillo C_2 - C_6 , alquinillo C_2 - C_6 o representa un resto (het)-arilo

pudiendo representar (het)-arilo, en el caso de (het)-arilo, solo uno de los restos Y o Z,

 V^1 representa hidrógeno, halógeno, alquilo C_1 - C_{12} , alcoxi C_1 - C_6 , alquil C_1 - C_6 -tio, alquil C_1 - C_6 -sulfinilo, alquil C_1 - C_6 -sulfonilo, haloalquilo C_1 - C_4 , haloalcoxi C_1 - C_4 , nitro, ciano o fenilo, fenoxi, fenoxi-alquilo C_1 - C_4 , fenil-alcoxi C_1 - C_4 , feniltio-alquilo C_1 - C_4 o fenil-alquil C_1 - C_4 -tio, en cada caso, dado el caso, sustituidos una o varias veces con halógeno, alquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_4 , haloalcoxi C_1 - C_4 , nitro o ciano,

 V^2 y V^3 , independientemente uno de otro, representan hidrógeno, halógeno, alquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_4 o haloalcoxi C_1 - C_4 ,

A representa

5

10

B representa hidrógeno, alquilo C_1 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_4 -alquilo C_1 - C_4 , alcoxi C_1 - C_4 -alquilo C_1 - C_4 , representa alquenilo C_3 - C_6 , alquinilo C_3 - C_6 , en cada caso, dado el caso, sustituidos con halógeno, representa fenil-alquilo C_1 - C_4 , heteraril-alquilo C_1 - C_4 o cicloalquilo C_3 - C_6 -alquilo C_1 - C_4 , en cada caso, dado el caso, sustituidos, que dado el caso pueden estar interrumpidos con heteroátomos o representa un grupo latente de G,

15 t representa el número 0 o 1,

G representa hidrógeno (a) o uno de los grupos

$$R^{1}$$
 (b), R^{2} (c), R^{3} (d), R^{5} (e), E (f), R^{5} (g), R^{7}

en los que

E representa un ion metálico o un ion amonio,

L representa oxígeno o azufre y

M representa oxígeno o azufre,

5

10

15

20

25

30

35

 R^1 representa alquilo C_1 - C_2 0, alquenilo C_2 - C_2 0, alcoxi C_1 - C_8 -alquilo C_1 - C_8 , alquil C_1 - C_1 -tioalquilo C_1 - C_8 o poli-alcoxi C_1 - C_1 -alquilo C_1 - C_8 , en cada caso, dado el caso, sustituidos con halógeno o ciano, o representa cicloalquilo C_3 - C_8 dado el caso sustituido con halógeno, alquilo C_1 - C_6 o alcoxi C_1 - C_6 , en los que, dado el caso, uno o dos grupos metileno no directamente adyacentes están reemplazados por oxígeno y/o azufre,

representa fenilo dado el caso sustituido con halógeno, ciano, nitro, alquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_6 , alquil C_1 - C_6 -tio o alquil C_1 - C_6 -sulfonilo,

representa fenil-alquilo C_1 - C_6 dado el caso sustituido con halógeno, nitro, ciano, alquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_6 o haloalcoxi C_1 - C_6 ,

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

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

representa hetariloxi-alquilo C_1 - C_6 de 5 o 6 miembros con uno o dos heteroátomos de la serie de oxígeno, azufre y nitrógeno, dado el caso 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 , en cada caso, dado el caso, sustituidos con halógeno o ciano,

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

representa fenilo o bencilo sustituidos, dado el caso, respectivamente, con halógeno, ciano, nitro, alquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_6 o haloalcoxi C_1 - C_6 ,

 R^3 representa alquilo C_1 - C_8 sustituido, dado el caso, con halógeno, o fenilo o bencilo sustituidos, dado el caso, en cada caso, con halógeno, alquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_4 , haloalcoxi C_1 - C_4 , ciano o nitro,

 R^4 y R^5 , independientemente uno de otro, representan alquilo C_1 - C_8 , alcoxi C_1 - C_8 , alquil C_1 - C_8 -amino, di-(alquil C_1 - C_8)-amino, alquil C_1 - C_8 -tio o alquenil C_3 - C_8 -tio sustituidos, dado el caso, en cada caso, con halógeno, o representa fenilo, fenoxi o feniltio sustituidos, dado el caso, en cada caso, con halógeno, nitro, ciano, alcoxi C_1 - C_4 , haloalcoxi C_1 - C_4 , alquil C_1 - C_4 -tio, haloalquil C_1 - C_4 -tio, alquilo C_1 - C_4 o haloalquilo C_1 - C_4 .

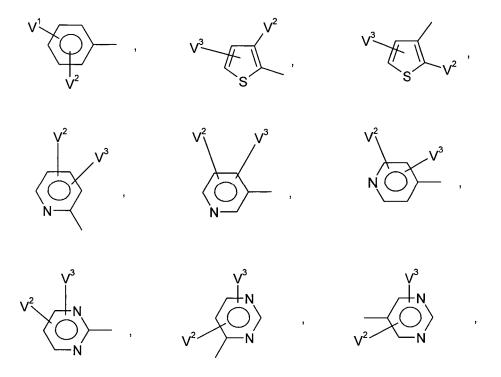
 R^6 y R^7 , independientemente uno de otro, representan hidrógeno, representan alquilo C_1 - C_8 , cicloalquilo C_3 - C_8 , alcoxi C_1 - C_8 , alquenilo C_3 - C_8 o alcoxi C_1 - C_8 -alquilo C_2 - C_8 , en cada caso, dado el caso, sustituidos con halógeno o ciano, representan fenilo o bencilo, en cada caso, dado el caso, sustituidos con halógeno, alquilo C_1 - C_8 , haloalquilo C_1 - C_8 o alcoxi C_1 - C_8 o conjuntamente representan un resto alquileno C_3 - C_6 en el que está reemplazado, dado el caso, un grupo metileno por oxígeno o azufre, dado el caso sustituido con alquilo C_1 - C_6 .

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

W representa hidrógeno, cloro, bromo, alquilo C_1 - C_4 , alquenilo C_2 - C_4 , alquinilo C_2 - C_4 , cicloalquilo C_3 - C_6 dado el caso sustituido una vez con metilo, etilo, metoxi, flúor, cloro, trifluorometilo o ciclopropilo, alcoxi C_1 - C_4 , haloalquilo C_1 - C_2 o haloalcoxi C_1 - C_2 ,

X representa cloro, bromo, alquilo C_1 - C_4 , alquenilo C_2 - C_4 , alquinilo C_2 - C_4 , cicloalquilo C_3 - C_6 dado el caso sustituido una vez con metilo, etilo, metoxi, flúor, cloro, trifluorometilo o ciclopropilo, alcoxi C_1 - C_4 , haloalquilo C_1 - C_4 , haloalquilo C_1 - C_4 , haloalquilo C_1 - C_4 , o ciano,

Y y Z, independientemente uno de otro, representan hidrógeno, cloro, bromo, yodo, alquilo C_1 - C_4 , alquenilo C_2 - C_4 , alquenilo C_2 - C_4 , cicloalquilo C_3 - C_6 dado el caso sustituido una vez con metilo, etilo, metoxi, flúor, cloro, trifluorometilo o ciclopropilo, alcoxi C_1 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_4 , haloalcoxi C_1 - C_4 , ciano, alquenilo C_2 - C_4 o representan un resto (het)-arilo,



pudiendo representar (het)-arilo, en el caso de (het)-arilo, solo uno de los restos Y o Z,

 V^1 representa hidrógeno, flúor, cloro, bromo, alquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_4 , haloalquilo C_1 - C_2 , haloalcoxi C_1 - C_2 , nitro, ciano o fenilo dado el caso sustituido de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, alquilo C_1 - C_4 , alcoxi C_1 - C_4 , haloalquilo C_1 - C_2 , haloalcoxi C_1 - C_2 , nitro o ciano,

 V^2 y V^3 , independientemente uno de otro, representan hidrógeno, flúor, cloro, bromo, alquilo C_1 - C_4 , alcoxi C_1 - C_4 , haloalquilo C_1 - C_2 o haloalcoxi C_1 - C_2 ,

A representa

5

B representa hidrógeno, alquilo C_1 - C_4 , haloalquilo C_1 - C_4 , alcoxi C_1 - C_4 -alquilo C_1 - C_2 , representa fenil-alquilo C_1 - C_2 , piridil-alquilo C_1 - C_2 o cicloalquil C_3 - C_6 -alquilo C_1 - C_2 , que dado el caso pueden estar interrumpidos con un átomo de oxígeno, en cada caso, dado el caso sustitidos de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, trifluorometilo, trifluorometoxi, metoxi o etoxi,

t representa el número 1,

15 G representa hidrógeno (a) o 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,

5

30

35

40

- R^1 representa alquilo C_1 - C_{16} , alquenilo C_2 - C_{16} , alcoxi C_1 - C_6 -alquilo C_1 - C_4 , alquil C_1 - C_6 -tioalquilo C_1 - C_4 o poli-alcoxi C_1 - C_6 -alquilo C_1 - C_4 , en cada caso, dado el caso, sustituidos de una a tres veces con flúor o cloro, o representa cicloalquilo C_3 - C_7 , en el que dado el caso uno o dos grupos metileno no directamente adyacentes están reemplazados por oxígeno y/o azufre, dado el caso sustituido una o dos veces con flúor, cloro, alquilo C_1 - C_5 o alcoxi C_1 - C_5 ,
- representa fenilo dado el caso sustituido de una a tres veces con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, alquilo C_1 - C_4 , alcoxi C_1 - C_4 , haloalquilo C_1 - C_3 o haloalcoxi C_1 - C_3 , alquil C_1 - C_4 -tio o alquil C_1 - C_4 -sulfonilo,
 - representa fenil-alquilo C_1 - C_4 dado el caso sustituido de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, alquilo C_1 - C_4 , alcoxi C_1 - C_4 , haloalquilo C_1 - C_3 o haloalcoxi C_1 - C_3 ,
 - representa pirazolilo, tiazolilo, piridilo, pirimidilo, furanilo o tienilo, en cada caso, dado el caso, sustituidos de una a dos veces con flúor, cloro, bromo o alquilo C₁-C₄,
- 15 representa fenoxi-alquilo C₁-C₅ dado el caso sustituido una a dos veces con flúor, cloro, bromo o alquilo C₁-C₄ o
 - representa piridiloxi-alquilo C_1 - C_5 , pirimidiloxi-alquilo C_1 - C_5 o tiazoliloxi-alquilo C_1 - C_5 , en cada caso, dado el caso, sustituidos 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 , en cada caso, dado el caso, sustituidos de una a tres veces con flúor o cloro,
- 20 representa cicloalquilo C₃-C₇ dado el caso sustituido de una a dos veces con flúor, cloro, alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄ o
 - representa fenilo o bencilo sustituidos, dado el caso, respectivamente, de una a tres veces con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, alquilo C_1 - C_4 , alcoxi C_1 - C_3 , haloalquilo C_1 - C_3 o haloalcoxi C_1 - C_3 ,
- R^3 representa alquilo C_1 - C_6 dado el caso sustituido de una a tres veces con flúor o cloro, o fenilo o bencilo, en cada caso, dado el caso, sustituidos de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, alquilo C_1 - C_4 , alcoxi C_1 - C_4 , haloalcoxi C_1 - C_2 , haloalquilo C_1 - C_2 , ciano o nitro,
 - R^4 y R^5 , independientemente uno de otro, representan alquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , alquil C_1 - C_6 -amino, di-(alquil C_1 - C_6)-amino, alquil C_1 - C_6 -tio o alquenil C_3 - C_4 -tio sustituidos, dado el caso, respectivamente, con flúor o cloro, o representan fenilo, fenoxi o feniltio sustituidos, dado el caso, respectivamente, de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, nitro, ciano, alcoxi C_1 - C_3 , haloalcoxi C_1 - C_3 , alquil C_1 - C_3 -tio, haloalquil C_1 - C_3 -tio, alquilo C_1 - C_3 o haloalquilo C_1 - C_3 .
 - R^6 y R^7 , independientemente uno de otro, representan hidrógeno, representan alquilo C_1 - C_6 , cicloalquilo C_3 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , alquenilo C_3 - C_6 o alcoxi C_1 - C_6 -alquilo C_2 - C_6 , en cada caso, dado el caso, sustituidos de una a tres veces con flúor o cloro, representan en cada caso fenilo o bencilo, en cada caso, dado el caso, sustituidos de una a tres veces con flúor, cloro, bromo, haloalquilo C_1 - C_5 , alquilo C_1 - C_5 o alcoxi C_1 - C_5 , o conjuntamente representan un resto alquileno C_3 - C_6 dado el caso sustituido con alquilo C_1 - C_4 , en el que dado el caso un grupo metileno está reemplazado por oxígeno o azufre.
 - 4. Compuestos de la fórmula (I) según la reivindicación 1, en la que
 - W representa hidrógeno, cloro, bromo, metilo, etilo, vinilo, etinilo, propinilo, ciclopropilo, metoxi, etoxi o trifluorometilo,
 - X representa cloro, bromo, metilo, etilo, propilo, iso-propilo, vinilo, etinilo, propinilo, ciclopropilo, metoxi, etoxi, trifluorometoxi, trifluorometoxi o ciano,
 - Y y Z, independientemente uno de otro, representan hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo, metilo, etilo, vinilo, etinilo, propinilo, ciclopropilo, metoxi, trifluorometilo, trifluorometoxi, ciano o un resto fenilo,

pudiendo representan fenilo solo uno de los restos Y o Z en el caso de fenilo,

V¹ representa hidrógeno, flúor o cloro,

V² representa hidrógeno, flúor, cloro, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, metoxi, etoxi o trifluorometilo,

5 A representa

B representa hidrógeno, metilo, etilo, propilo, metoxietilo, etoxietilo, bencilo, ciclopropilo-metilo o tetrahidrofuranil-metilo.

t representa el número 1,

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

en los que

20

E representa un ion metálico o un ion amonio,

L representa oxígeno o azufre y

15 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 , alquil C_1 - C_4 -tio-alquilo C_1 - C_2 , en cada caso, dado el caso, sustituidos de una a tres veces con flúor o cloro o representa cicloalquilo C_3 - C_6 dado el caso sustituido una vez con flúor, cloro, metilo, etilo o metoxi,

representa fenilo dado el caso sustituido de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, metoxi, etoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi,

representa furanilo, tienilo o piridilo, en cada caso, dado el caso, sustituidos 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 , en cada caso, dado el caso, sustituidos de una a tres veces con flúor o cloro.

representa ciclopentilo o ciclohexilo,

o representa fenilo o bencilo, en cada caso, dado el caso, sustituidos de una a dos veces con flúor, cloro, ciano, nitro, metilo, etilo, metoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi,

R³ representa metilo, etilo, propilo o iso-propilo, en cada caso, dado el caso, sustituidos de una a tres veces con flúor o cloro, o representa fenilo dado el caso sustituido una vez con flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, iso-propilo, terc-butilo, metoxi, etoxi, iso-propoxi, trifluorometilo, trifluorometoxi, ciano o nitro,

 R^4 y R^5 , independientemente uno de otro, representan alcoxi C_1 - C_4 o alquil C_1 - C_4 -tio o representan fenilo, fenoxi o feniltio, en cada caso, dado el caso, sustituidos una vez con flúor, cloro, bromo, nitro, ciano, metilo, metoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi,

 R^6 y R^7 , independientemente uno de otro, representan hidrógeno, representan alquilo C_1 - C_4 , cicloalquilo C_3 - C_6 , alcoxi C_1 - C_4 , alquenilo C_3 - C_4 o alcoxi C_1 - C_4 -alquilo C_2 - C_4 , representan fenilo dado el caso sustituido de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, metilo, metoxi o trifluorometilo, o conjuntamente representan un resto alquileno C_5 - C_6 , en el que dado el caso está reemplazado un grupo metileno por oxígeno o azufre.

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

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

X representa cloro, bromo, metilo, etilo o metoxi,

Y y Z, independientemente uno de otro, representan hidrógeno, cloro, bromo, metilo o representan el resto

$$-\sqrt{\sum_{\mathbf{v}^2}}\mathbf{v}^1$$

15

5

10

en el que en este caso solo uno de los restos Y o Z puede representar

$$-\sqrt{\sum_{j^2}} v^1$$

V¹ representa flúor o cloro,

V² representa hidrógeno, flúor o cloro,

20 A representa

t representa el número 1,

B representa hidrógeno, metilo o etilo,

G representa hidrógeno (a) o uno de los grupos

25

30

en los que

E representa un ion metálico o un ion amonio,

R¹ representa alquilo C₁-C₁₀, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₂, cicloalquilo C₃-C₆,

representa fenilo dado el caso sustituido una vez con cloro o representa tienilo,

 R^2 representa alquilo C_1 - C_{10} , alquenilo C_2 - C_{10} o representa bencilo.

- **6.** Procedimiento de preparación de compuestos de la fórmula (I), según la reivindicación 1, **caracterizado por que** para obtener
- A) Compuestos de la fórmula (I-a)

5 en la que

A, t, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente,

se condensan intramolecularmente compuestos de la fórmula (II)

$$A \xrightarrow{\text{CO}_2 \mathbb{R}^8} O \qquad X \qquad \qquad \text{(II)}$$

en la que

10 A, t, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente,

У

R⁸ representa alquilo,

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

- (B) compuestos de las fórmulas (I-b) mostradas anteriormente, en las que R¹, A, t, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas (I-a) mostradas anteriormente, en las que A, t, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, en cada caso
 - α) con compuestos de la fórmula (III)

$$Hal \bigvee_{Q} R^{1}$$
 (III)

en la que

20 R¹ tiene el significado indicado anteriormente y

Hal representa halógeno

0

ß) con anhídridos de ácidos carboxílicos de la fórmula (IV)

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

en la que

R1 tiene el significado indicado anteriormente,

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

5 (C) compuestos de las fórmulas (I-C) mostradas anteriormente, en las que R², A, t, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente y L representa oxígeno, se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas (I-a) mostradas anteriormente, en las que A, t, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, en cada caso con ésteres del ácido clorofórmico o tioésteres del ácido clorofórmico de la fórmula (V)

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

10 en la que

15

R² y M tienen los significados indicados anteriormente,

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

(D) compuestos de las fórmulas (I-c) mostradas anteriormente, en las que R², A, t, M, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente y L representa azufre, se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas (I-a) mostradas anteriormente, en las que A, t, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, en cada caso

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

$$CI \underbrace{\hspace{1cm} M-R^2}_{S}$$
 (VI)

en la que

M y R² tienen los significados indicados anteriormente,

- 20 dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aceptor de ácidos,
 - (E) compuestos de las fórmulas (I-d) mostradas anteriormente, en las que R³, A, t, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas (I-a) mostradas anteriormente, en las que A, t, W, X, Y y Z tienen lo significados indicados anteriormente, en cada caso con cloruros de ácido sulfónico de la fórmula (VII)

$$R^3-SO^2-CI$$
 (VII)

en la que

R³ tiene el significado indicado anteriormente,

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

(F) compuestos de las fórmulas (I-e) mostradas anteriormente, en las que L, R⁴, R⁵, A, t, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas (I-a) mostradas anteriormente, en las que A, t, W, X, Y y Z tienen lo significados indicados anteriormente, en cada caso

con compuestos de fósforo de la fórmula (VIII)

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

$$I \qquad R^{5}$$

en la que

35 L, R⁴ y R⁵ tienen los significados indicados anteriormente y

Hal representa halógeno,

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

(G) compuestos de las fórmulas (I-f) mostradas anteriormente, en las que E, A, t, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas (I-a) mostradas anteriormente, en las que A, t, W, X, Y y Z tienen lo significados indicados anteriormente, en cada caso

con compuestos metálicos o aminas de las fórmulas (IX) o (X)

$$R^{10} \sim R^{11}$$
 (IX) $R^{10} \sim R^{11}$ (X)

en las que

5

15

Me representa un metal monovalente o divalente,

10 t representa el número 1 o 2 y

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

dado el caso en presencia de un disolvente,

- (H) compuestos de las fórmulas (I-g) mostradas anteriormente, en las que L, R^6 , R^7 , A, t, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas (I-a) mostradas anteriormente, en las que A, t, W, X, Y y Z tienen lo significados indicados anteriormente, en cada caso
 - (α) con isocianatos o isotiocianatos de la fórmula (XI)

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

en la que

R⁶ y L tienen los significados indicados anteriormente,

dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un catalizador, o se hacen reaccionar

β) con cloruros de ácido carbámico o cloruros de ácido tiocarbámico de la fórmula (XII)

$$R^6$$
 N CI (XII)

en la que

L, R⁶ v R⁷ tienen los significados indicados anteriormente,

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

(la) compuestos de las fórmulas (l-a) a (l-g) mostradas anteriormente, en las que A, t, G, W, X, Y y Z tienen el significado indicado anteriormente, acoplando compuestos de las fórmulas (l-a') a (l-g'), en las que A, t, G, W, X e Y tienen el significado indicado anteriormente y Z' representa preferentemente bromo o yodo

$$A \xrightarrow{G \circ Q} X \xrightarrow{Y} Y$$

$$Q = W \times Z' \qquad \text{(I-a' a I-g')}$$

у

5

15

20

(Jβ) compuestos de las fórmulas (I-a) a (I-g) mostradas anteriormente, en las que A, t, G, W, X, Y y Z tienen el significado indicado anteriormente, acoplando compuestos de las fórmulas (I-a') a (I-g'), en las que A, t, G, W, X y Z tienen el significado indicado anteriormente e Y' representa preferentemente bromo o yodo

con derivados de (het)-arilo capaces de acoplarse, por ejemplo ácidos fenilborónicos de las fórmulas (XIIIa) y (XIII β)

$$Z-B$$
 OH
 $(XIII\alpha)$
 $Y-B$
 OH
 $(XIII\beta)$

- o sus ésteres en presencia de un disolvente, en presencia de un catalizador y en presencia de una base.
 - 7. Agente para combater parásitos y/o vegetación no deseada, caracterizado por contener al menos un compuesto de la fórmula (I) según la reivindicación 1.
 - **8.** Procedimiento para combatir parásitos animales y/o vegetación no deseada, **caracterizado por que** se dejan actuar compuestos de la fórmula (I) según la reivindicación 1 sobre parásitos, vegetación no deseada y/o su hábitat, con la excepción de procedimientos de tratamiento quirúrgico y terapéutico del cuerpo de animales/seres humanos.
 - 9. Uso de compuestos de la fórmula (I) según la reivindicación 1 para combatir parásitos animales y/o vegetación no deseada.
 - **10.** Procedimiento de preparación de agentes para combatir parásitos y/o vegetación no deseada, **caracterizado porque** se mezclan compuestos de la fórmula (I) según la reivindicación 1 con diluyentes y/o sustancias tensioactivas.
 - **11.** Uso de compuestos de la fórmula (I) según la reivindicación 1 para la preparación de agentes para combatir parásitos animales y/o vegetación no deseada.
 - 12. Agente que contiene un contenido activo de una combinación de principios activos que comprende como componentes
- 25 (a') al menos un compuesto de la fórmula (I), en la que W, X, Y, Z, G, A y t tienen el significado indicado anteriormente

У

(b') al menos uno de los compuestos que mejoran la tolerancia por parte de las plantas de cultivo del grupo de compuestos siguiente: S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12, S13, S14.

- **13.** Procedimiento para combatir vegetación no deseada, **caracterizado por que** se deja actuar un agente según la reivindicación 12 sobre las plantas o su entorno.
- 14. Uso de un agente según la reivindicación 12 para combatir vegetación no deseada.
- **15.** Procedimiento para combatir vegetación no dseada, **caracterizado por que** se deja actuar un compuesto de la fórmula (I) según la reivindicación 1 y el compuesto que mejora la tolerancia por parte de las plantas de cultivo según la reivindicación 12 en una secuencia cercana en el tiempo sobre las plantas o su entorno.
 - 16. Composición que comprende
 - al menos un compuesto de la fórmula (I) según la reivindicación 1 o un agente según la reivindicación 12 y
 - al menos una sal de la fórmula (III')

$$\begin{bmatrix} R^{26} \\ R^{29} - D - R^{27} \\ R^{28} \end{bmatrix}_{n} R^{30}$$
(III')

10

15

en la que

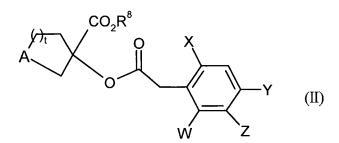
D representa nitrógeno o fósforo,

 R^{26} , R^{27} , R^{28} y R^{29} , independientemente unos de otros, representan hidrógeno o alquilo C_1 - C_8 dado el caso sustituido en cada aparición o alquileno C_1 - C_8 mono o poliinsaturado, dado el caso sustituido, pudiendo seleccionarse los sustituyentes de halógeno, nitro y ciano,

n representa 1, 2, 3 o 4,

R³⁰ representa un anión inorgánico u orgánico,

- 17. Composición según la reivindicación 16, caracterizada por que contiene al menos un promotor de la penetración.
- 20 **18.** Procedimiento para aumentar el efecto de agentes para combatir parásitos y/o herbicidas que contienen un principio activo de la fórmula (I) según la reivindicación 1 o un agente según la reivindicación 12, **caracterizado por que** el agente listo para su uso (licor de pulverización) se prepara usando una sal de la fórmula (III') según la reivindicación 16.
- **19.** Procedimiento según la reivindicación 18, **caracterizado por que** el licor de pulverización se prepara usando un promotor de la penetración.
 - 20. Compuestos de la fórmula (II)



en la que A, t, W, X, Y, Z y R⁸ tienen los significados indicados anteriormente.

21. Compuestos de la fórmula (XIV)

$$A \longrightarrow CO_2R^8$$
 (XIV)

en la que A, t y R⁸ tienen los significados indicados anteriormente.