

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 730**

51 Int. Cl.:

C07D 209/54 (2006.01)

A01N 43/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.09.2008 E 08802077 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2015 EP 2195290**

54 Título: **Derivados de ácido tetrámico y ácido tetrónico haloalcoxiespirocíclicos**

30 Prioridad:

25.09.2007 EP 07117104

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.06.2015

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**FISCHER, REINER;
BRETSCHNEIDER, THOMAS;
LEHR, STEFAN;
ARNOLD, CHRISTIAN;
DITTGEN, JAN;
FEUCHT, DIETER;
KEHNE, HEINZ;
MALSAM, OLGA;
ROSINGER, CHRISTOPHER HUGH;
FRANKEN, EVA-MARIA y
GÖRGENS, ULRICH**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 538 730 T3

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

DESCRIPCIÓN

Derivados de ácido tetrámico y ácido tetrónico haloalcoxiespirocíclicos

5 La presente invención se refiere a nuevos derivados de ácido tetrámico y ácido tetrónico haloalcoxiespirocíclicos, a varios procedimientos para su preparación y a su uso como plaguicidas y/o herbicidas. Son también objeto de la invención agentes herbicidas selectivos que contienen por una parte derivados de ácido tetrámico y ácido tetrónico haloalcoxiespirocíclicos y por otra parte un compuesto de mejora de la tolerancia en plantas de cultivo.

10 La presente invención se refiere además al aumento del efecto de agentes plaguicidas que contienen especialmente derivados de ácido tetrámico y ácido tetrónico haloalcoxiespirocíclicos, mediante la adición de sales de amonio o fosfonio y dado el caso favorecedores de la penetración, a los agentes correspondientes, a procedimientos para su preparación y a su uso en la protección de plantas como insecticidas y/o acaricidas y/o para evitar el crecimiento de plantas no deseado.

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

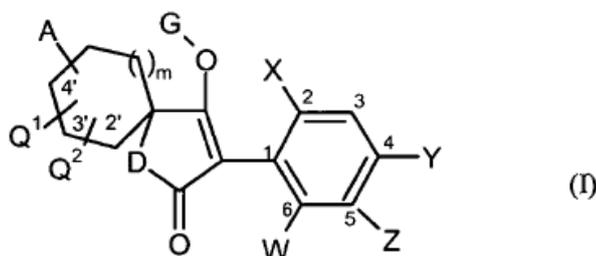
15 En los documentos EP-A-0 262 399 y GB-A-2 266 888 se dan a conocer compuestos de estructura similar (3-aril-pirrolidin-2,4-dionas), de los que sin embargo no se dio a conocer efecto herbicida, insecticida o acaricida alguno. Se conocen derivados de 3-aril-pirrolidin-2,4-dionas bicíclicas no sustituidas con efecto herbicida, insecticida o acaricida (documentos EP-A-355 599, EP-A-415 211 y JP-A-12-053 670) así como derivados de 3-aril-pirrolidin-2,4-dionas sustituidas monocíclicas (documentos EP-A-377 893 y EP-A-442 077).

20 Además se conocen derivados de 3-arilpirrolidin-2,4-diona policíclicos (documento EP-A-442 073) así como derivados de 1H-arilpirrolidin-diona (documentos EP-A-456 063, EP-A-521 334, EP-A-596 298, EP-A-613 884, EP-A-613 885, WO 94/01 997, WO 95/26 954, WO 95/20 572, EP-A-0 668 267, WO 96/25 395, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/36 868, WO 97/43275, WO 98/05638, WO 98/06721, WO 98/25928, WO 99/24437, WO 99/43649, WO 99/48869 y WO 99/55673, WO 01/17972, WO 01/23354, WO 01/74770, WO 03/013249, WO 03/062244, WO 2004/007448, WO 2004/024 688, WO 04/065366, WO 04/080962, WO 04/111042, WO 05/044791, WO 05/044796, WO 05/048710, WO 05/049596, WO 05/066125, WO 05/092897, WO 06/000355, WO 06/029799, WO 06/056281, WO 06/056282, WO 06/089633, WO 07/048545, WO 07/073856, DE-A-2005/059892, WO 07/096058, WO 07/121868, WO 07/140881, WO 08/067873, WO 08/067910 y WO 08/067911. Además se conocen 1-H-arilpirrolidin-2,4-dionas sustituidas con cetal del documento WO 99/16748 y aril-pirrolidindionas sustituidas con N-alcoxi sustituido con (espiro)-cetal-alcoxi del documento JP-A-14 205 984 y de Ito M. et al Bioscience, Biotechnology and Biochemistry 67, 1230-1238, (2003). Igualmente se conoce la adición de protectores a cetoenoles principalmente del documento WO 03/013249. Además se conocen agentes herbicidas del documento WO 06/024411 que contienen cetoenoles.

35 Es conocido que determinados derivados de Δ^3 -dihidrofuran-2-ona presentan propiedades herbicidas, insecticidas o acaricidas: documentos EP-A-528 156, EP-A-0 647 637, WO 95/26 954, WO 96/20 196, WO 96/25 395, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/36 868, WO 98/05638, WO 98/06721, WO 99/16748, WO 98/25928, WO 99/43649, WO 99/48869, WO 99/55673, WO 01/23354, WO 01/74770, WO 01/17972, WO 04/024 688, WO 04/080 962, WO 04/111 042, WO 05/092897, WO 06/000355, WO 06/029799, WO, 06/089633, WO 07/048545 y WO 07/073856 y WO 08/067911.

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

Se han encontrado ahora nuevos compuestos de fórmula (I)

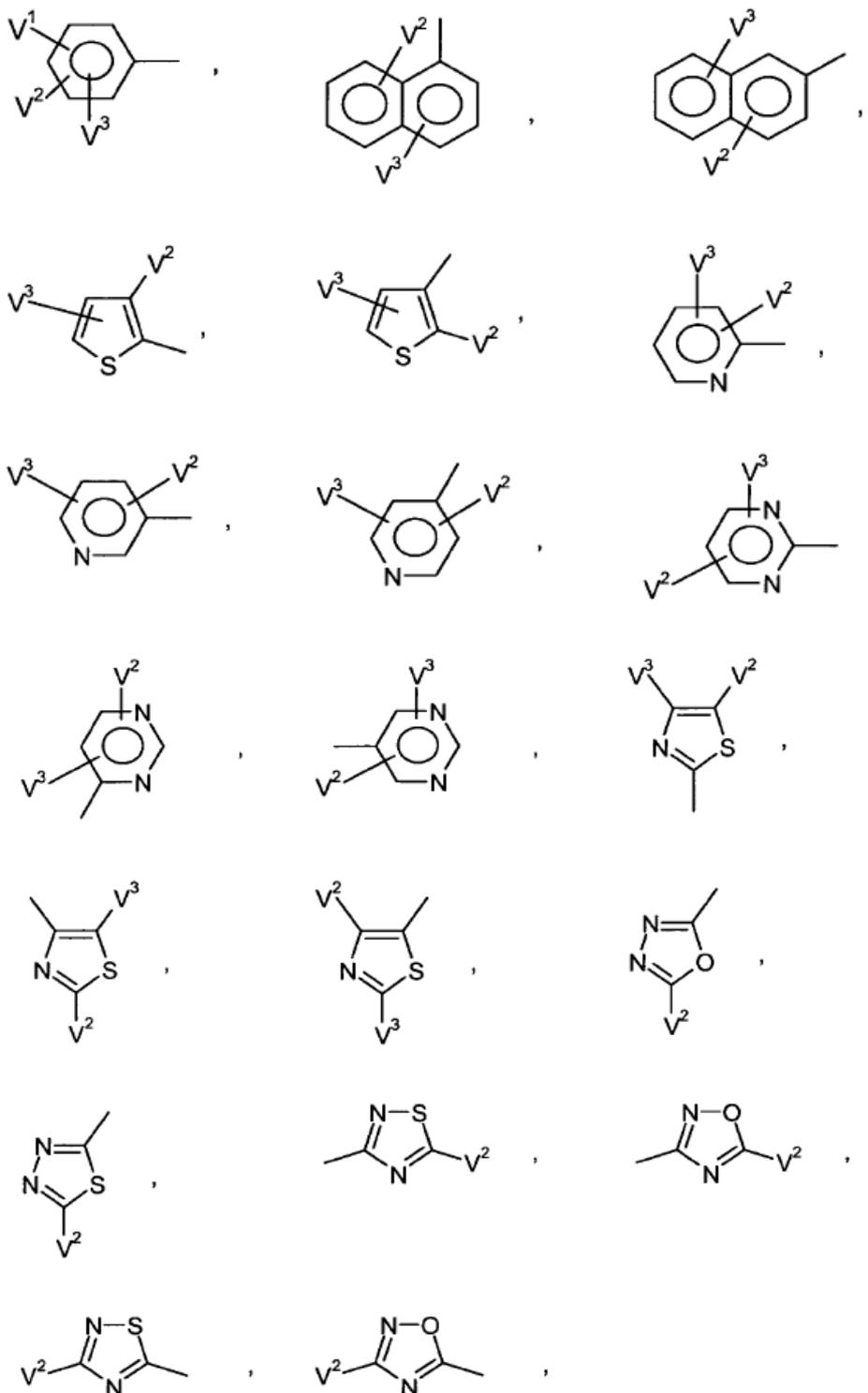


en la que

45 W representa preferiblemente hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , alquenilo C_2-C_6 , alquinilo C_2-C_6 , cicloalquilo C_3-C_6 sustituido dado el caso 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 , halógeno, alcoxi C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_4 , haloalcoxi C_1-C_4 o ciano,

X representa preferiblemente halógeno, alquilo C_1-C_6 , alquenilo C_2-C_6 , alquinilo C_2-C_6 , cicloalquilo C_3-C_6 sustituido dado el caso 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 , alcoxi C_1-C_6 , alquienil C_3-C_6 -oxi, alquil C_1-C_6 -tio, alquil C_1-C_6 -sulfonilo, alquil C_1-C_6 -sulfonilo, haloalcoxi C_1-C_6 , haloalquienil C_3-C_6 -oxi, nitro o ciano,

Y y Z representan preferiblemente independientemente uno de otro hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, cicloalquilo C₃-C₆ sustituido dado el caso de una a dos veces con alquilo C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂, flúor, cloro, trifluorometilo o cicloalquilo C₃-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, ciano, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, o representa uno de los restos (Het)-arilo,



5

en donde en el caso de (Het)-arilo sólo uno de los restos Y o Z puede representar (Het)-arilo,

V¹ representa preferiblemente hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₆, alquil C₁-C₆-tio, alquil C₁-C₆-sulfinilo, alquil C₁-C₆-sulfonilo, haloalquilo C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, nitro, ciano o fenilo, fenoxi, fenoxi-alquilo C₁-C₄, fenil-alcoxi C₁-C₄, feniltioalquilo C₁-C₄ o fenil-alquil C₁-C₄-tio respectivamente sustituidos dado el caso una o varias veces con halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, nitro o ciano,

10

V² y V³ representan preferiblemente independientemente uno de otro hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄,

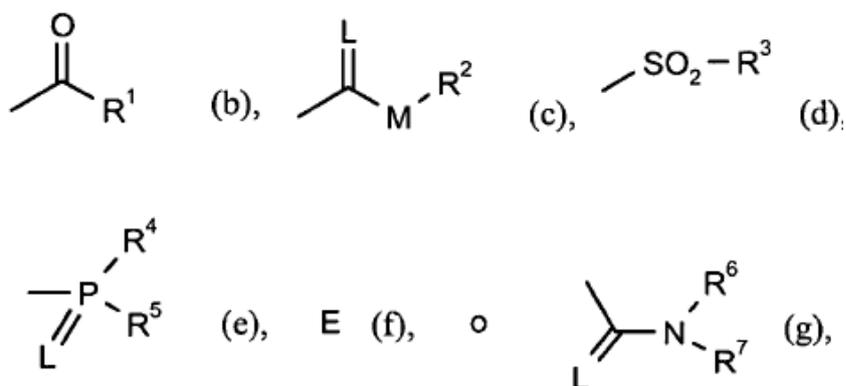
5 A representa preferiblemente alcoxi C₁-C₄ sustituido de una a siete veces con flúor, cloro, bromo y/o yodo o representa cicloalquil C₃-C₆-alcoxi C₁-C₂ sustituido de una a cinco veces con flúor, cloro y/o bromo, que puede estar sustituido dado el caso con alquilo C₁-C₂, haloalquilo C₁-C₂ o alcoxi C₁-C₂,

D representa preferiblemente NH (1) u oxígeno (2),

Q¹ y Q² representan preferiblemente independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₂ o alcoxi C₁-C₄,

m representa preferiblemente el número 0 ó 1,

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



en los que

E representa un ión metálico o un ión amonio,

L representa oxígeno o azufre y

15 M representa oxígeno o azufre,

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

fenilo sustituido dado el caso con halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, alquil C₁-C₆-tio o alquil C₁-C₆-sulfonilo,

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

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

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

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

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

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

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

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

R⁴ y R⁵ representan preferiblemente independientemente uno de otro alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, alquil C₁-C₈-amino, di-(alquil C₁-C₈)amino, alquil C₁-C₈-tio o alquenil C₃-C₈-tio, respectivamente sustituidos dado el caso con

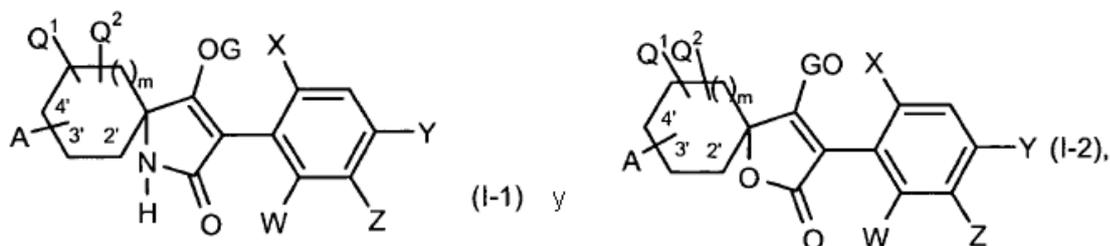
halógeno, o fenilo, fenoxi o feniltio respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno, nitro, ciano, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, alquil C₁-C₄-tio, haloalquil C₁-C₄-tio, alquilo C₁-C₄ o haloalquilo C₁-C₄,

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

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

Incluyendo D para NH (1) y D para O (2) resultan las siguientes estructuras principales (I-1) a (I-2):

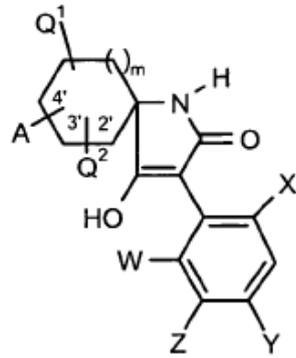
15



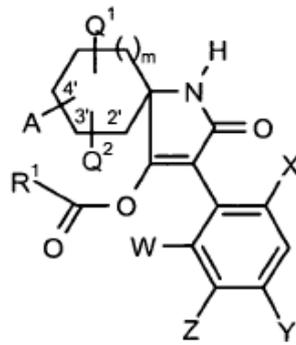
en las que

A, G, Q¹, Q², m, W, X, Y y Z tienen el significado dado anteriormente.

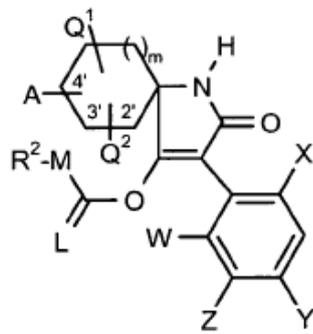
20 Incluyendo los distintos significados de (a), (b), (c), (d), (e), (f) y (g) del grupo G resultan las siguientes estructuras principales (I-1-a) a (I-1-g), cuando D representa NH (1),



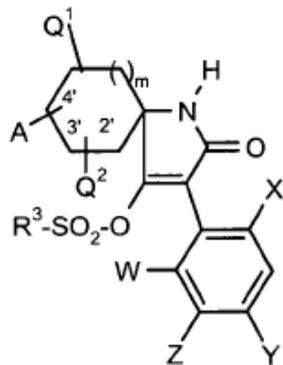
(I-1-a)



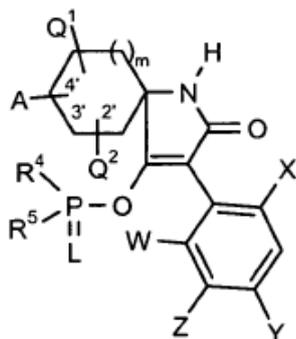
(I-1-b)



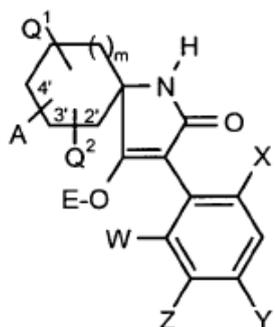
(I-1-c)



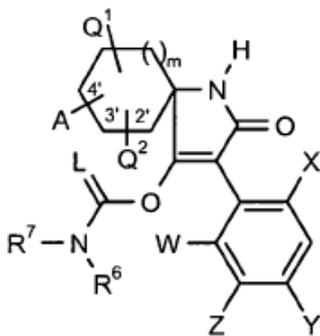
(I-1-d)



(I-1-e)



(I-1-f)

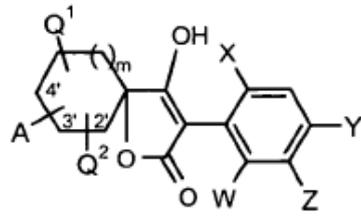


(I-1-g)

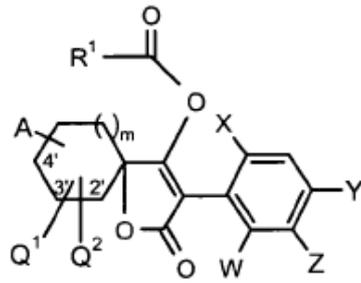
en las que

A, E, L, M, Q¹, Q², m, W, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ poseen los significados dados anteriormente.

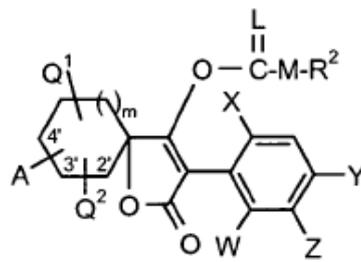
- 5 Incluyendo los distintos significados de (a), (b), (c), (d), (e), (f) y (g) del grupo G resultan las siguientes estructuras principales (I-2-a) a (I-2-g), cuando D representa O (2),



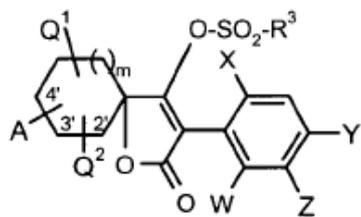
(I-2-a)



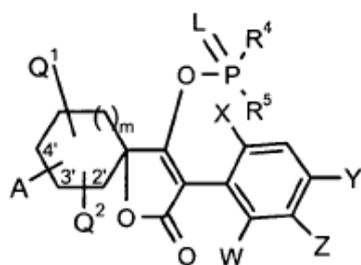
(I-2-b)



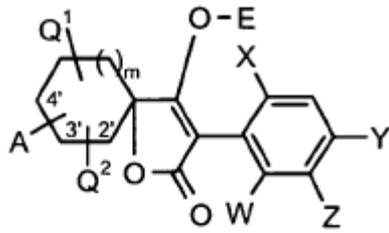
(I-2-c)



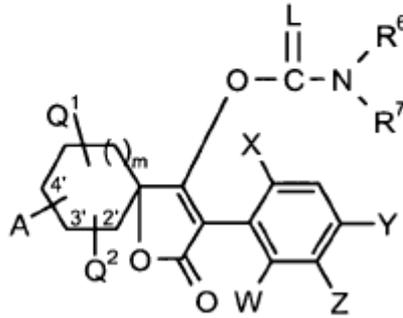
(I-2-d)



(I-2-e)



(I-2-f)



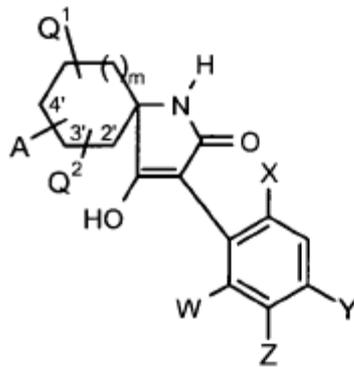
(I-2-g)

en las que

A, E, L, M, Q¹, Q², m, W, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ poseen el significado dado anteriormente.

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

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

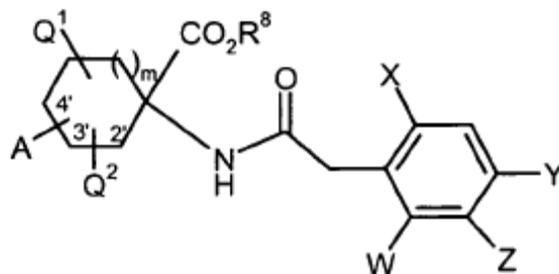


(I-1-a)

en la que

A, Q¹, Q², m, W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados,

10 si se condensan intramolecularmente compuestos de fórmula (II)



(II)

en la que

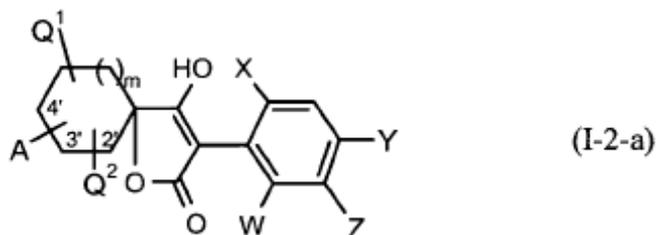
A, Q¹, Q², m, W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados,

y

R⁸ representa alquilo (preferiblemente alquilo C₁-C₆),

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

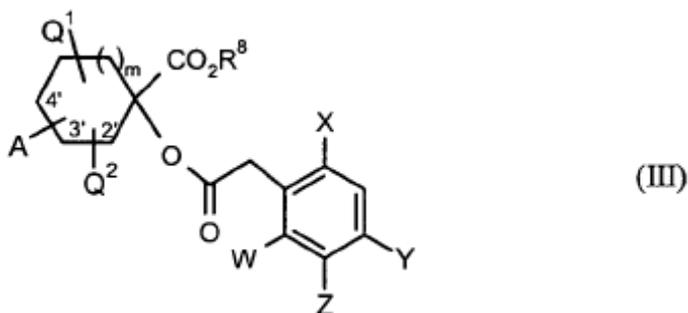
- 5 (B) Además se encontró que se obtienen compuestos de fórmula (I-2-a)



en la que

A, Q¹, Q², m, W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados,

si se condensan intramolecularmente compuestos de fórmula (III)



10

en la que

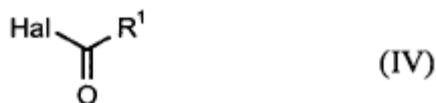
A, Q¹, Q², m, W, X, Y, Z y R⁸ tienen los significados anteriormente dados,

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

Además se encontró que

- 15 (C) se obtienen los compuestos de fórmulas (I-1-b) a (I-2-b) mostradas anteriormente, en las que R¹, A, Q¹, Q², m, W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados, si se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) mostradas anteriormente, en las que A, Q¹, Q², m, W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados, respectivamente

α) con compuestos de fórmula (IV)



20

en la que

R¹ tiene el significado dado anteriormente y

Hal representa halógeno (particularmente cloro o bromo)

o

- 25 β) con anhídridos de ácido carboxílico de fórmula (V)



en la que

R¹ tiene el significado dado anteriormente,

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

- 5 (D) se obtienen los compuestos de fórmulas (I-1-c) a (I-2-c) mostradas anteriormente, en las que R², A, Q¹, Q², m, W, M, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados y L representa oxígeno, si se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) mostradas anteriormente, en las que A, Q¹, Q², m, W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados, respectivamente

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



10 en la que

R² y M tienen los significados dados anteriormente,

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

- 15 (E) se obtienen compuestos de fórmulas (I-1-c) a (I-2-c) mostradas anteriormente, en las que R², A, Q¹, Q², m, W, M, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados y L representa azufre, si se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) mostradas anteriormente, en las que A, Q¹, Q², m, W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados, respectivamente

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



en la que

20 M y R² tienen los significados anteriormente dados,

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

- 25 (F) se obtienen compuestos de fórmulas (I-1-d) a (I-2-d) mostradas anteriormente, en las que R³, A, W, Q¹, Q², m, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados, si se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) mostradas anteriormente, en las que A, B, Q¹, Q², m, W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados, respectivamente

con cloruros de ácido sulfónico de fórmula (VIII)



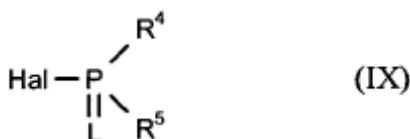
en la que

R³ tiene el significado anteriormente dado,

30 dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aceptor de ácido,

- (G) se obtienen compuestos de fórmulas (I-1-e) a (I-2-e) mostradas anteriormente, en las que L, R⁴, R⁵, A, Q¹, Q², m, W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados, si se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) mostradas anteriormente, en las que A, Q¹, Q², m, W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados, respectivamente

35 con compuestos de fósforo de fórmula (IX)



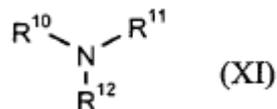
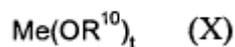
en la que

L, R⁴ y R⁵ tienen los significados anteriormente dados y

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

40 dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aceptor de ácido,

(H) se obtienen compuestos de fórmulas (I-1-f) a (I-2-f) mostradas anteriormente, en las que E, A, Q¹, Q², m, W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados, si se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a), en las que A, Q¹, Q², m, W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados, respectivamente con compuestos metálicos o aminas de fórmulas (X) o (XI)

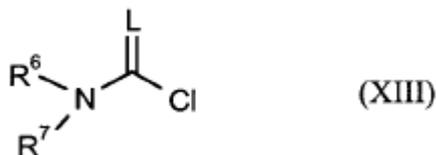


5 en las que
 Me representa un metal mono- o divalente (preferiblemente un metal alcalino o alcalinotérreo como litio, sodio, potasio, magnesio o calcio),
 t representa el número 1 ó 2 y
 10 R¹⁰, R¹¹, R¹² representan independientemente unos de otros hidrógeno o alquilo (preferiblemente alquilo C₁-C₈),
 dado el caso en presencia de un diluyente,

(I) se obtienen compuestos de fórmulas (I-1-g) a (I-2-g) mostradas anteriormente, en las que L, R⁶, R⁷, A, Q¹, Q², m, W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados, si se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) mostradas anteriormente, en las que A, Q¹, Q², m, W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados, respectivamente
 15 α) con isocianatos o isotiocianatos de fórmula (XII)

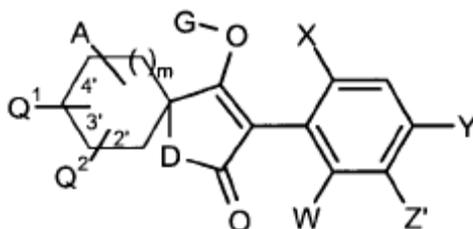


en la que
 R⁶ y L tienen los significados anteriormente dados,
 20 dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un catalizador o
 β) con cloruros de ácido carbámico o cloruros de ácido tiocarbámico de fórmula (XIII)



en la que
 L, R⁶ y R⁷ tienen los significados anteriormente dados,
 25 dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aceptor de ácido,

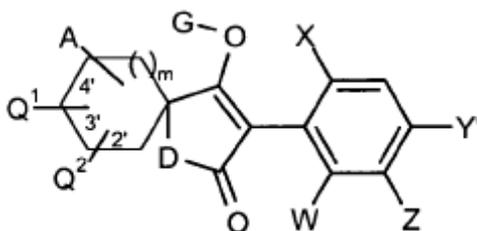
(Jα) se obtienen compuestos de fórmulas (I-1a) a (I-2-g) mostradas anteriormente, en las que A, D, G, Q¹, Q², m, W, X, Y y Z tienen el significado anteriormente dado, si se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a') a (I-2-g'), en las que A, D, G, Q¹, Q², m, W, X y Z tienen el significado citado anteriormente y Z' representa preferiblemente bromo o yodo,



(I-1-a' a I-2-g')

y
 (Jβ) se obtienen compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-g) mostradas anteriormente, en las que A, D, G, Q¹, Q², m, W, X, Y y Z tienen el significado anteriormente dado, si se acoplan compuestos de fórmulas (I-1-a'') a (I-2-g'')

2-g''), en las que A, D, G, Q¹, Q², m, W, X y Z tienen el significado citado anteriormente e Y' representa preferiblemente bromo o yodo,



(I-1-a'' a I-2-g'')

con derivados de (Het)-arilo capaces de acoplarse, por ejemplo, ácidos fenilborónicos de fórmulas (XV α) y (XV β)



5 o sus ésteres en presencia de un disolvente, en presencia de un catalizador (por ejemplo, sales de Pd o complejos de Pd) y en presencia de una base (por ejemplo, carbonato de sodio, fosfato de potasio). Los compuestos de fórmula (XV) son parcialmente conocidos, se pueden adquirir en el mercado parcialmente o en principio se pueden preparar según procedimientos conocidos.

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

15 De forma sorprendente se ha encontrado ahora también que determinados derivados de ácido tetrámico y ácido tetrónico haloalcoxiespirocíclicos, en aplicación conjunta con los compuestos descritos más adelante de mejora de la tolerancia en plantas de cultivo (protectores/antídotos), evitan notablemente bien el daño en las plantas de cultivo y pueden usarse de forma especialmente ventajosa como preparados de combinación ampliamente eficaces para combatir selectivamente plantas indeseadas en cultivos de plantas útiles como, por ejemplo, en cereales, pero también maíz, soja y arroz.

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

(a') al menos un compuesto de fórmula (I) en la que A, D, G, Q¹, Q², m, W, X, Y y Z tienen el significado dado anteriormente,

y

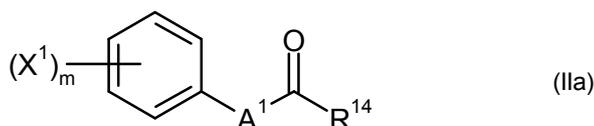
(b') al menos un compuesto de mejora de la tolerancia en plantas de cultivo del siguiente grupo de compuestos:

25 4-dicloroacetil-1-oxa-4-azaespiro[4.5]-decano (AD-67, MON-4660), 1-dicloroacetilhexahidro-3,3,8a-trimetilpirrolo[1,2-a]pirimidin-6(2H)-ona (diciclonona, BAS-145138), 4-dicloroacetil-3,4-dihidro-3-metil-2H-1,4-benzoxazina (benoxacor), éster 1-metilhexílico del ácido 5-cloroquinolin-8-oxiacético (cloquintocet-mexilo – véanse también compuestos relacionados en los documentos EP-A-86750, EP-A-94349, EP-A-191736, EP-A-492366), 3-(2-clorobencil)-1-(1-metil-1-feniletil)urea (cumilurón), α -(cianometoxiimino)fenilacetónitrilo (ciometrinilo), ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), ácido 4-(2,4-diclorofenoxi)butírico (2,4-DB), 1-(1-metil-1-feniletil)-3-(4-metilfenil)urea (daimurón, dimrón), ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzoico (dicamba), éster S-1-metil-1-feniletílico del ácido piperidin-1-tiocarboxílico (dimepiperato), 2,2-dicloro-N-(2-oxo-2-(2-propenilamino)etil)-N-(2-propenil)acetamida (DKA-24), 2,2-dicloro-N,N-di-2-propenilacetamida (diclormida), 4,6-dicloro-2-fenil-pirimidina (fencloirim), éster etílico del ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-triclorometil-1H-1,2,4-triazol-3-carboxílico (fencloirazol-etilo – véanse también compuestos relacionados en los documentos EP-A-174562 y EP-A-346620), éster fenilmetílico del ácido 2-cloro-4-trifluorometiltiazol-5-carboxílico (flurazol), 4-cloro-N-(1,3-dioxolan-2-ilmetoxi)- α -trifluoro-acetofenonoxima (fluxofenim), 3-dicloroacetil-5-(2-furanil)-2,2-dimetiloxazolidina (furlazol, MON-13900), 4,5-dihidro-5,5-difenil-3-isoxazolcarboxilato de etilo (isoxadifeno-etilo – véanse también compuestos relacionados en el documento WO-A-95/07897), 3,6-dicloro-2-metoxibenzoato de 1-(etoxicarbonil)etilo (lactidiclor), ácido (4-cloro-o-toliloxi)acético (MCPA), ácido 2-(4-cloro-o-toliloxi)propiónico (meco-prop), 1-(2,4-diclorofenil)-4,5-dihidro-5-metil-1H-pirazol-3,5-dicarboxilato de dietilo (mefenpir-dietilo – véanse también compuestos relacionados en el documento WO-A-91/07874), 2-diclorometil-2-metil-1,3-dioxolano (MG-191), 1-oxa-4-azaespiro[4.5]decano-4-carboditioato de 2-propenilo (MG-838), anhídrido del ácido 1,8-naftálico, α -(1,3-dioxolan-2-ilmetoximino)fenilacetónitrilo (oxabetrinilo), 2,2-dicloro-N-(1,3-dioxolan-2-ilmetil)-N-(2-propenil)acetamida (PPG-1292), 3-dicloroacetil-2,2-dimetiloxazolidina (R-28725), 3-dicloroacetil-2,2,5-trimetiloxazolidina (R-29148), ácido 4-(4-cloro-o-tolil)butírico, ácido 4-(4-clorofenoxi)butírico, ácido difenilmetoxiacético, éster metílico del ácido difenilmetoxiacético, éster etílico del ácido difenilmetoxiacético, éster metílico del ácido 1-(2-clorofenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-carboxílico, éster etílico del ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-metil-1H-pirazol-3-carboxílico, éster etílico del ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-isopropil-1H-pirazol-3-carboxílico, éster etílico del ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-(1,1-dimetiletil)-1H-pirazol-3-carboxílico, éster etílico del ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-carboxílico (véanse también compuestos relacionados en los documentos EP-A-269806 y EP-A-333131), éster etílico del ácido 5-(2,4-diclorobencil)-2-isoxazolin-3-carboxílico, éster etílico del ácido 5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxílico, éster etílico del

ácido 5-(4-fluorofenil)-5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxílico (véanse también compuestos relacionados en el documento WO-A-91/08202), éster (1,3-dimetilbut-1-ílico) del ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-acético, éster 4-aliloxi-butílico del ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-acético, éster 1-aliloxi-prop-2-ílico del ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-acético, éster metílico del ácido 5-cloro-quinoxalin-8-oxi-acético, éster etílico del ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-acético, éster alílico del ácido 5-cloro-quinoxalin-8-oxi-acético, éster 2-oxoprop-1-ílico del ácido 5-cloro-quinolin-8-oxiacético, éster dietílico del ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-malónico, éster dialílico del ácido 5-cloro-quinoxalin-8-oxi-malónico, éster dietílico del ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-malónico (véanse también compuestos relacionados en el documento EP-A-582198), ácido 4-carboxicroman-4-ilacético (AC-304415, véase el documento EP-A-613618), ácido 4-clorofenoxi-acético, 3,3'-dimetil-4-metoxi-benzofenona, 1-bromo-4-clorometilsulfonilbenceno, 1-[4-(N-2-metoxibenzoilsulfamoil)fenil]-3-metilurea (alias N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida), 1-[4-(N-2-metoxibenzoilsulfamoil)fenil]-3,3-dimetil-urea, 1-[4-(N-4,5-dimetilbenzoilsulfamoil)fenil]-3-metil-urea, 1-[4-(N-naftilsulfamoil)fenil]-3,3-dimetil-urea, N-(2-metoxi-5-metilbenzoil)-4-(ciclopropilaminocarbonil)-bencenosulfonamida,

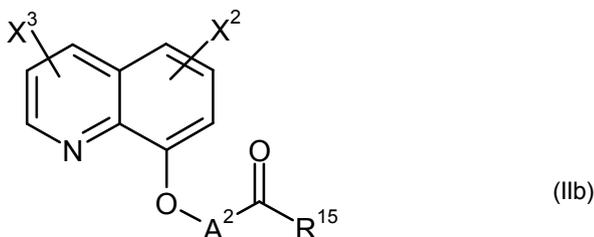
y/o uno de los siguientes compuestos definidos por las fórmulas generales

de fórmula general (IIa)



15

o de fórmula general (IIb)



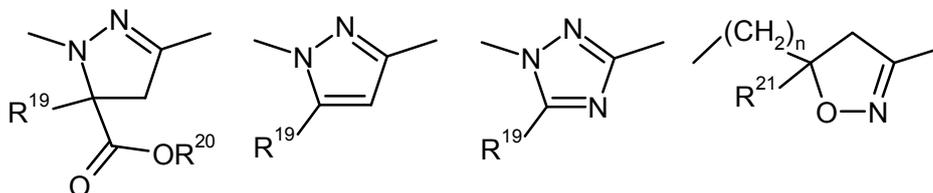
o de fórmula (IIc)



20 en las que

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

A¹ representa una de las agrupaciones heterocíclicas divalentes esquematizadas a continuación,



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

25 A² representa alcanodiilo de 1 ó 2 átomos de carbono sustituido dado el caso con alquilo C₁-C₄ y/o alcoxi C₁-C₄-carbonilo y/o alquenil C₁-C₄-oxicarbonilo,

R¹⁴ representa hidroxil, mercapto, amino, alcoxi C₁-C₆, alquil C₁-C₆-tio, alquil C₁-C₆-amino o di(alquil C₁-C₄)-amino,

R¹⁵ representa hidroxil, mercapto, amino, alcoxi C₁-C₇, alquil C₁-C₆-tio, alquenil C₁-C₆-oxi, alquenil C₁-C₆-oxialcoxi C₁-C₆, alquil C₁-C₆-amino o di(alquil C₁-C₄)-amino,

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

R¹⁷ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆ o alquiniilo C₂-C₆ respectivamente sustituidos dado el caso

con flúor, cloro y/o bromo, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₄, dioxolanilalquilo C₁-C₄, furilo, furilalquilo C₁-C₄, tienilo, tiazolilo, piperidinilo o fenilo sustituido dado el caso con flúor, cloro y/o bromo o alquilo C₁-C₄,

5 R¹⁸ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆ o alquinilo C₂-C₆ respectivamente sustituidos dado el caso con flúor, cloro y/o bromo, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₄, dioxolanilalquilo C₁-C₄, furilo, furilalquilo C₁-C₄, tienilo, tiazolilo, piperidinilo o fenilo sustituido dado el caso con flúor, cloro y/o bromo o alquilo C₁-C₄, R¹⁷ y R¹⁸ representan también conjuntamente alcano C₃-C₆-diilo u oxaalcano C₂-C₅-diilo respectivamente sustituidos dado el caso con alquilo C₁-C₄, fenilo, furilo, un anillo bencénico asociado, o con dos sustituyentes que forman conjuntamente con el átomo de C al que están unidos un carbociclo de 5 ó 6 miembros,

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

R²⁰ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆ o tri(alquil C₁-C₄)-sililo respectivamente sustituidos dado el caso con hidroxilo, ciano, halógeno o alcoxi C₁-C₄,

R²¹ representa hidrógeno, ciano, halógeno o alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₆ o fenilo respectivamente sustituidos dado el caso con flúor, cloro y/o bromo,

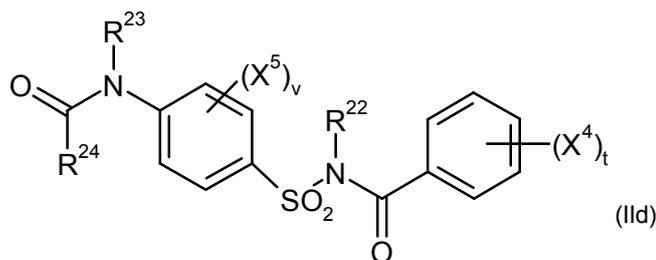
15 X¹ representa nitro, ciano, halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄,

X² representa hidrógeno, ciano, nitro, halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄,

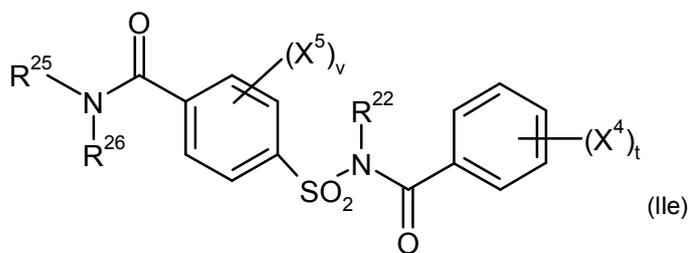
X³ representa hidrógeno, ciano, nitro, halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄,

y/o los compuestos siguientes definidos mediante las fórmulas generales

de fórmula general (IId)



o de fórmula general (IIe)



en las que

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

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

R²² representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄,

R²³ representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄,

30 R²⁴ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, alquil C₁-C₆-tio, alquil C₁-C₆-amino o di(alquil C₁-C₄)-amino respectivamente sustituidos dado el caso con ciano, halógeno o alcoxi C₁-C₄, o cicloalquilo C₃-C₆, cicloalquil C₃-C₆-oxi, cicloalquil C₃-C₆-tio o cicloalquil C₃-C₆-amino respectivamente sustituidos dado el caso con ciano, halógeno o alquilo C₁-C₄,

R²⁵ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆ sustituido dado el caso con ciano, hidroxilo, halógeno o alcoxi C₁-C₄, alquenilo C₃-C₆ o alquinilo C₃-C₆ respectivamente sustituidos dado el caso con ciano o halógeno, o cicloalquilo C₃-C₆ sustituido dado el caso con ciano, halógeno o alquilo C₁-C₄,

35 R²⁶ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆ sustituido dado el caso con ciano, hidroxilo, halógeno o alcoxi C₁-C₄, alquenilo C₃-C₆ o alquinilo C₃-C₆ respectivamente sustituidos dado el caso con ciano o halógeno, cicloalquilo C₃-C₆

C₆ sustituido dado el caso con ciano, halógeno o alquilo C₁-C₄, o fenilo sustituido dado el caso con nitro, ciano, halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄, o junto con R²⁵ representa alcanos C₂-C₆-diilo u oxaalcanos C₂-C₅-diilo respectivamente sustituidos dado el caso con alquilo C₁-C₄,

5 X⁴ representa nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, formilo, sulfamoilo, hidroxilo, amino, halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄, y

X⁵ representa nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, formilo, sulfamoilo, hidroxilo, amino, halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄.

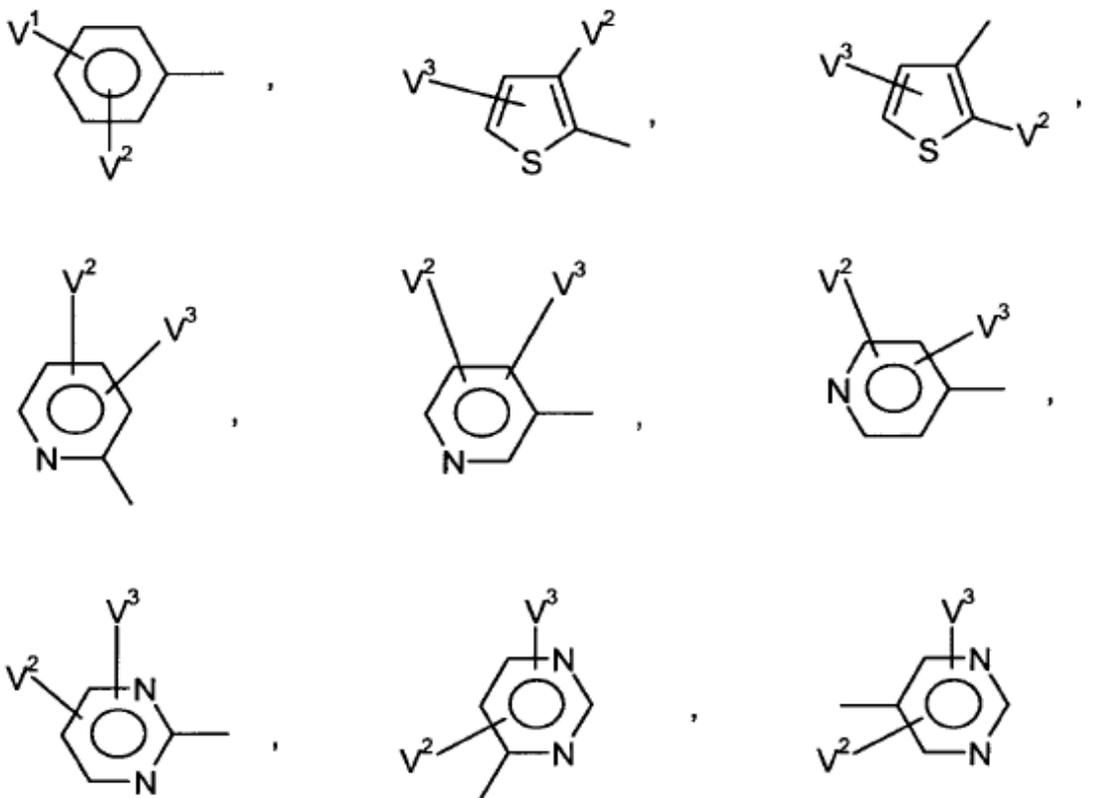
10 Los compuestos de acuerdo con la invención se definen en general mediante la fórmula (I). Los sustituyentes o intervalos preferidos de los restos citados en las fórmulas mencionadas anterior y posteriormente se ilustran a continuación:

En las definiciones de restos citadas como preferidas halógeno representa flúor, cloro, bromo y yodo, particularmente flúor, cloro y bromo.

15 W representa con especial preferencia hidrógeno, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alqueno C₂-C₄, alquino C₂-C₄, cicloalquilo C₃-C₆ sustituido dado el caso una vez con metilo, etilo, metoxi, flúor, cloro, trifluorometilo o ciclopropilo, alcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₂ o haloalcoxi C₁-C₄,

X representa con especial preferencia cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alqueno C₂-C₄, alquino C₂-C₄, cicloalquilo C₃-C₆ sustituido dado el caso una vez con metilo, etilo, metoxi, flúor, cloro, trifluorometilo o ciclopropilo, alcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄ o ciano,

20 Y y Z representan con especial preferencia independientemente uno de otro hidrógeno, flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alqueno C₂-C₄, alquino C₂-C₄, cicloalquilo C₃-C₆ sustituido dado el caso una vez con metilo, etilo, metoxi, flúor, cloro, trifluorometilo o ciclopropilo, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, ciano, alqueno C₂-C₄, alquino C₂-C₄, o representa uno de los restos (Het)-arilo,



en donde en el caso de (Het)-arilo sólo uno de los restos Y o Z puede representar (Het)-arilo,

25 V¹ representa con especial preferencia hidrógeno, flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₂, haloalcoxi C₁-C₂, nitro, ciano o fenilo sustituido dado el caso 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 representan con especial preferencia independientemente uno de otro hidrógeno, flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₂ o haloalcoxi C₁-C₂,

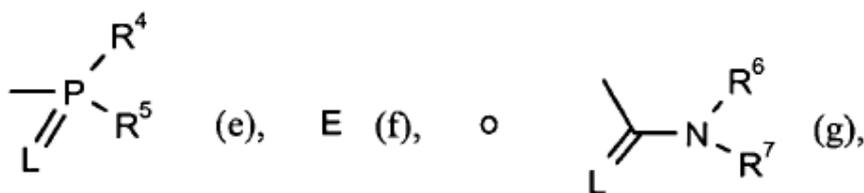
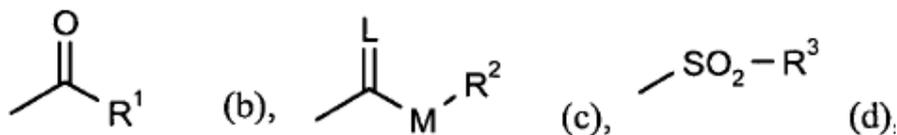
30 A representa con especial preferencia alcoxi C₁-C₄ sustituido de una a cinco veces con flúor, cloro y/o bromo o representa cicloalquil C₃-C₆-alcoxi C₁-C₂ sustituido de una a tres veces con flúor y/o cloro,

D representa con especial preferencia NH (1) u oxígeno (2),

Q¹ y Q² representan con especial preferencia independientemente uno de otro hidrógeno, metilo, etilo, trifluorometilo, metoxi o etoxi,

m representa con especial preferencia el número 0 ó 1,

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



en los que

E representa un ión metálico o un ión amonio,

L representa oxígeno o azufre y

10 M representa oxígeno o azufre,

R¹ representa con especial preferencia alquilo C₁-C₁₆, alqueno C₂-C₁₆, alcoxi C₁-C₆-alquilo C₁-C₄, alquil C₁-C₆-tio-alquilo C₁-C₄ o poli-alcoxi C₁-C₆-alquilo C₁-C₄ respectivamente sustituidos dado el caso de una a tres veces con flúor o cloro, o cicloalquilo C₃-C₇ sustituido dado el caso de una a dos veces con flúor, cloro, alquilo C₁-C₅ o alcoxi C₁-C₅, en el que dado el caso uno o dos grupos metileno no directamente adyacentes están reemplazados por oxígeno y/o azufre,

15 fenilo sustituido dado el caso de una a tres veces con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquil C₁-C₄-tio o alquil C₁-C₄-sulfonilo,

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

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

fenoxi-alquilo C₁-C₅ sustituido dado el caso de una a dos veces con flúor, cloro, bromo o alquilo C₁-C₄,

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

25 R² representa con especial preferencia alquilo C₁-C₁₆, alqueno C₂-C₁₆, alcoxi C₁-C₆-alquilo C₂-C₆ o poli-alcoxi C₁-C₆-alquilo C₂-C₆ respectivamente sustituidos dado el caso de una a tres veces con flúor o cloro,

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

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

30 R³ representa con especial preferencia alquilo C₁-C₆ sustituido dado el caso de una a tres veces con flúor o cloro o fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso de una a tres veces con flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₂, haloalquilo C₁-C₂, ciano o nitro,

35 R⁴ y R⁵ representan con especial preferencia independientemente uno de otro alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, alquil C₁-C₆-amino, di-(alquil C₁-C₆)amino, alquil C₁-C₆-tio o alqueno C₃-C₄-tio, respectivamente sustituidos dado el caso de una a dos veces con flúor o cloro, o fenilo, fenoxi o feniltio respectivamente sustituidos dado el caso de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, nitro, ciano, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquil C₁-C₃-tio, haloalquil C₁-C₃-tio, alquilo C₁-C₃ o haloalquilo C₁-C₃,

40 R⁶ y R⁷ representan con especial preferencia independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, alcoxi C₁-C₆, alqueno C₃-C₆ o alcoxi C₁-C₆-alquilo C₂-C₆ respectivamente sustituidos dado el caso de una a tres veces con flúor o cloro, fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso de una a

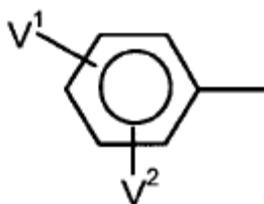
tres veces con flúor, cloro, bromo, haloalquilo C₁-C₅, alquilo C₁-C₅ o alcoxi C₁-C₅, o juntos representan un resto alquileo C₃-C₆ sustituido dado el caso con alquilo C₁-C₄, en el que está reemplazado dado el caso un grupo metileno por oxígeno o azufre.

5 En las definiciones de restos citadas como de especial preferencia halógeno representa flúor, cloro y bromo, particularmente flúor y cloro.

W representa con muy especial preferencia hidrógeno, cloro, bromo, metilo, etilo, vinilo, etinilo, propinilo, ciclopropilo, metoxi etoxi o trifluorometilo,

X representa con muy especial preferencia cloro, bromo, metilo, etilo, propilo, iso-propilo, vinilo, etinilo, propinilo, ciclopropilo, metoxi, etoxi, trifluorometilo, difluorometoxi, trifluorometoxi o ciano,

10 Y y Z representan con muy especial preferencia independientemente uno de otro hidrógeno, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, vinilo, etinilo, propinilo, ciclopropilo, metoxi, trifluorometilo, trifluorometoxi, ciano o un resto fenilo,



en donde en el caso de fenilo sólo uno de los restos Y o Z puede representar fenilo,

15 V¹ representa con muy especial preferencia hidrógeno, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, terc-butilo, metoxi, etoxi, n-propoxi, iso-propoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi,

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

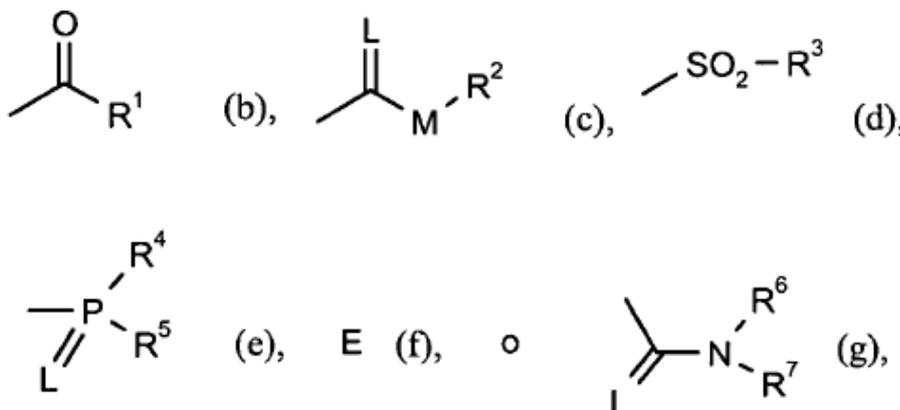
20 A representa con muy especial preferencia metoxi, epoxi, propoxi, butoxi o isobutoxi respectivamente sustituidos de una a tres veces con flúor y/o cloro o representa ciclopropilmetoxi o ciclopropiletoxi respectivamente sustituidos de una a tres veces con fluor y/o cloro,

D representa con muy especial preferencia NH (1) u oxígeno (2),

Q¹ y Q² representan con muy especial preferencia hidrógeno,

m representa con muy especial preferencia el número 1,

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



en los que

E representa un ión metálico o un ión amonio,

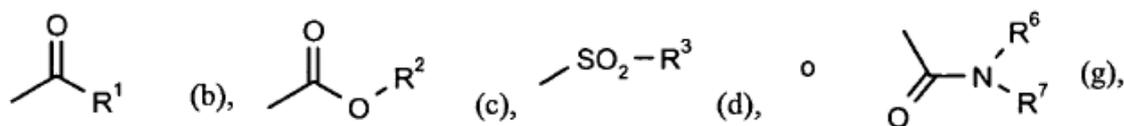
30 L representa oxígeno o azufre y

M representa oxígeno o azufre,

- R¹ representa con muy especial preferencia alquilo C₁-C₁₀, alquenilo C₂-C₁₀, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₂, alquil C₁-C₄-tio-alquilo C₁-C₂ respectivamente sustituidos dado el caso de una a tres veces con flúor o cloro, o cicloalquilo C₃-C₆ sustituido dado el caso una vez con flúor, cloro, metilo, etilo o metoxi,
- 5 fenilo sustituido dado el caso de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, metoxi, etoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi,
- furano, tienilo o piridilo respectivamente sustituidos dado el caso una vez con cloro, bromo o metilo,
- R² representa con muy especial preferencia alquilo C₁-C₁₀, alquenilo C₂-C₁₀ o alcoxi C₁-C₄-alquilo C₂-C₄ respectivamente sustituidos dado el caso de una a tres veces con flúor o cloro,
- 10 ciclopentilo o ciclohexilo,
- o fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso de una a dos veces con flúor, cloro, ciano, nitro, metilo, etilo, metoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi,
- R³ representa con muy especial preferencia metilo, etilo, propilo o iso-propilo respectivamente sustituidos dado el caso de una a tres veces con flúor o cloro, o fenilo respectivamente sustituido dado el caso una vez con flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, iso-propilo, terc-butilo, metoxi, etoxi, iso-propoxi, trifluorometilo, trifluorometoxi, ciano o nitro,
- 15 R⁴ y R⁵ representan con muy especial preferencia independientemente uno de otro alcoxi C₁-C₄ o alquil C₁-C₄-tio o fenilo, fenoxi o feniltio respectivamente sustituidos dado el caso una vez con flúor, cloro, bromo, nitro, ciano, metilo, metoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi,
- R⁶ y R⁷ representan con muy especial preferencia independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₆, alcoxi C₁-C₄, alquenilo C₃-C₄ o alcoxi C₁-C₄-alquilo C₂-C₄, fenilo sustituido dado el caso de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, metilo, metoxi o trifluorometilo, o juntos representan un resto alquilenilo C₅-C₆, en el que está reemplazado dado el caso un grupo metileno por oxígeno o azufre.
- 20 W representa de forma particularmente preferida hidrógeno, cloro, bromo, metilo, etilo o metoxi (de forma destacada hidrógeno, metilo o etilo),
- 25 X representa de forma particularmente preferida cloro, bromo, metilo, etilo, metoxi o etoxi,
- Y y Z representan de forma particularmente preferida independientemente uno de otro hidrógeno, cloro, bromo, metilo, metoxi, ciclopropilo o los restos



- 30 en donde en este caso sólo uno de los restos Y o Z puede representar un resto fenilo sustituido (de forma destacada Z representa hidrógeno, metilo, 4-Cl-fenilo o 4-F-fenilo),
- A representa de forma particularmente preferida metoxi, epoxi o propoxi respectivamente sustituidos de una a tres veces con flúor y/o cloro (de forma destacada OCH₂CF₃ o OCH₂CF₂CF₃),
- D representa de forma particularmente preferida NH (1) u oxígeno (2),
- Q¹ y Q² representan de forma particularmente preferida hidrógeno,
- 35 m representa de forma particularmente preferida el número 1,
- G representa de forma particularmente preferida hidrógeno (a) o uno de los grupos



(de forma destacada los grupos a, b ó c),

- R¹ representa de forma particularmente preferida alquilo C₁-C₁₀, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₂, cicloalquilo C₃-C₆,
- 40 fenilo sustituido dado el caso una vez con cloro, o tienilo, (de forma destacada alquilo C₁-C₁₀)
- R² representa de forma particularmente preferida alquilo C₁-C₁₀, alquenilo C₂-C₁₀, o bencilo, (de forma destacada alquilo C₁-C₁₀)
- R³ representa de forma particularmente preferida metilo,

R⁶ y R⁷ representa de forma particularmente preferida juntos un resto alquileo C₅-C₆, en el que dado el caso está reemplazado un grupo metileno por oxígeno o azufre.

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

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

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

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

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

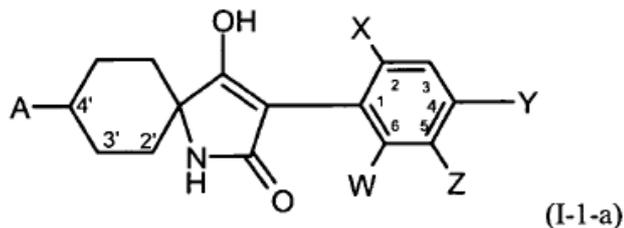
15 Son compuestos de fórmula (I) destacados aquellos en los que G representa hidrógeno.

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

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

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

Tabla I



A	X	W	Y	Z
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	H	H	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Br	H	H	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	H	H	H
-O-CH ₂ -CF ₃	CF ₃	H	H	H
-O-CH ₂ -CF ₃	OCH ₃	H	H	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Br	H	Cl	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	H	Br	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	H	Cl	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	H	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	H	Cl	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	Cl	H	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	OCH ₃	H	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	CH ₃	H	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	OC ₂ H ₅	H	H
-O-CH ₂ -CF ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	H
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	CH ₃	H	H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Br	CH ₃	Br	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	CH ₃	Cl	H
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	Br	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	Cl	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	OC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	OC ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Br	Br	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	Cl	CH ₃	H

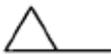
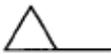
(continuación)

A	X	W	Y	Z
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	CH ₃	Br	H
-O-CH ₂ -CF ₃	OCH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Br	Cl	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Br	CH ₃	Cl	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	CH ₃	Br	H
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	Br	H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Br	H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	Br	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	Cl	Cl	H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	Br	Br	H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	Cl	Br	H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	Br	Cl	H
-O-CH ₂ -CF ₃	OCH ₃	CH ₃	Cl	H
-O-CH ₂ -CF ₃	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	H
-O-CH ₂ -CF ₃	OC ₂ H ₅	CH ₃	Cl	H
-O-CH ₂ -CF ₃	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	OCH ₃	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	OC ₂ H ₅	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	H	Cl	Cl
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	H	Cl	CH ₃
-O-CH ₂ -CF ₃	Br	H	Cl	CH ₃
-O-CH ₂ -CF ₃	Br	H	CH ₃	CH ₃
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	H	Br	CH ₃

(continuación)

A	X	W	Y	Z
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	H	Cl	CH ₃
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	H	Br	CH ₃
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	H	CH ₃	Cl
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	H	H	CH ₃
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	H	H	CH ₃
-O-CH ₂ -CF ₃	Br	H	H	CH ₃
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	H	H	Cl
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	H	H	Br
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	F
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Br
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	CH ₃	H	Cl
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	CH ₃	H	Br
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	Cl	H	Br
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₄	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	C ₂ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₄	H
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	H	H	4-Cl-C ₆ H ₄
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	CH ₃	H	4-Cl-C ₆ H ₄
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	H	CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	H	H	4-Cl-C ₆ H ₄
-O-CH ₂ -CF ₃	J	H	H	H
-O-CH ₂ -CF ₃	J	H	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	J	CH ₃	H	H
-O-CH ₂ -CF ₃	J	C ₂ H ₅	H	H
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	H	H	J
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	H	CH ₃	J
-O-CH ₂ -CF ₃	J	CH ₃	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	J	C ₂ H ₅	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	J	CH ₃	Cl	H
-O-CH ₂ -CF ₃	J	C ₂ H ₅	Cl	H

(continuación)

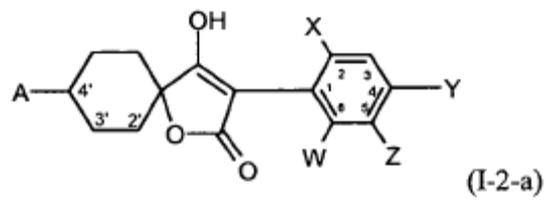
A	X	W	Y	Z
-O-CH ₂ -CF ₃	J	Cl	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	J	H	CH ₃	CH ₃
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	H	J	H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	H	J	H
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	CH ₃	J	H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	J	H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	J	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	CH ₃	J	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	C ₂ H ₅	J	H
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	H	J	CH ₃
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	CH ₃	H	J
-O-CH ₂ -CF ₃	J	H	H	CH ₃
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	H	H	H
-O-CH ₂ -CF ₃		H	H	H
-O-CH ₂ -CF ₃		CH ₃	H	H
-O-CH ₂ -CF ₃		H	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃		C ₂ H ₅	H	H
-O-CH ₂ -CF ₃		CH ₃	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃		C ₂ H ₅	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃		CH ₃	Cl	H
-O-CH ₂ -CF ₃		C ₂ H ₅	Cl	H
-O-CH ₂ -CF ₃		Cl	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	H		H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	H		H
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	CH ₃		H

(continuación)

A	X	W	Y	Z
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	CH ₃		H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		H
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	CH ₃		H
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	C ₂ H ₅		H

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

Tabla 2



A	X	W	Y	Z
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	H	H	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Br	H	H	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	H	H	H
-O-CH ₂ -CF ₃	CF ₃	H	H	H
-O-CH ₂ -CF ₃	OCH ₃	H	H	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Br	H	Cl	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	H	Br	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	H	Cl	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	H	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	H	Cl	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	Cl	H	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	OCH ₃	H	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	CH ₃	H	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	OC ₂ H ₅	H	H
-O-CH ₂ -CF ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	H
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	CH ₃	H	H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Br	CH ₃	Br	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	CH ₃	Cl	H
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	Br	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	Cl	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	OC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	OC ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Br	Br	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	Cl	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	CH ₃	Br	H

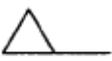
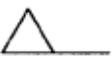
(continuación)

A	X	W	Y	Z
-O-CH ₂ -CF ₃	OCH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Br	Cl	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Br	CH ₃	Cl	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	CH ₃	Br	H
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	Br	H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Br	H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	Br	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	Cl	Cl	H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	Br	Br	H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	Cl	Br	H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	Br	Cl	H
-O-CH ₂ -CF ₃	OCH ₃	CH ₃	Cl	H
-O-CH ₂ -CF ₃	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	H
-O-CH ₂ -CF ₃	OC ₂ H ₅	CH ₃	Cl	H
-O-CH ₂ -CF ₃	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	OCH ₃	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	OC ₂ H ₅	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	H	Cl	Cl
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	H	Cl	CH ₃
-O-CH ₂ -CF ₃	Br	H	Cl	CH ₃
-O-CH ₂ -CF ₃	Br	H	CH ₃	CH ₃
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	H	Br	CH ₃
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	H	Cl	CH ₃

(continuación)

A	X	W	Y	Z
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	H	Br	CH ₃
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	H	CH ₃	Cl
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	H	H	CH ₃
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	H	H	CH ₃
-O-CH ₂ -CF ₃	Br	H	H	CH ₃
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	H	H	Cl
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	H	H	Br
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	F
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Br
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	CH ₃	H	Cl
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	CH ₃	H	Br
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	Cl	H	Br
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₄	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	C ₂ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₄	H
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	H	H	4-Cl-C ₆ H ₄
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	CH ₃	H	4-Cl-C ₆ H ₄
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	H	CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	H	H	4-Cl-C ₆ H ₄
-O-CH ₂ -CF ₃	J	H	H	H
-O-CH ₂ -CF ₃	J	H	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	J	CH ₃	H	H
-O-CH ₂ -CF ₃	J	C ₂ H ₅	H	H
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	H	H	J
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	H	CH ₃	J
-O-CH ₂ -CF ₃	J	CH ₃	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	J	C ₂ H ₅	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	J	CH ₃	Cl	H
-O-CH ₂ -CF ₃	J	C ₂ H ₅	Cl	H
-O-CH ₂ -CF ₃	J	Cl	CH ₃	H

(continuación)

A	X	W	Y	Z
-O-CH ₂ -CF ₃	J	H	CH ₃	CH ₃
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	H	J	H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	H	J	H
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	CH ₃	J	H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	J	H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	J	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	CH ₃	J	H
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	C ₂ H ₅	J	H
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	H	J	CH ₃
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	CH ₃	H	J
-O-CH ₂ -CF ₃	J	H	H	CH ₃
-O-CH ₂ -CF ₃		H	H	H
-O-CH ₂ -CF ₃		CH ₃	H	H
-O-CH ₂ -CF ₃		H	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃		C ₂ H ₅	H	H
-O-CH ₂ -CF ₃		CH ₃	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃		C ₂ H ₅	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃		CH ₃	Cl	H
-O-CH ₂ -CF ₃		C ₂ H ₅	Cl	H
-O-CH ₂ -CF ₃		Cl	CH ₃	H
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	H		H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	H		H
-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	CH ₃		H
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	CH ₃		H

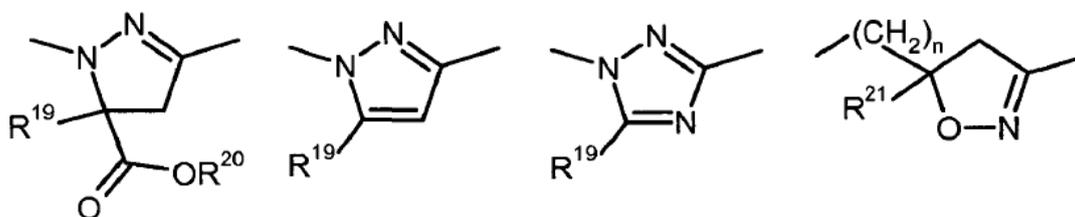
(continuación)

A	X	W	Y	Z
-O-CH ₂ -CF ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		H
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	CH ₃		H
-O-CH ₂ -CF ₃	Cl	C ₂ H ₅		H

Se definen a continuación los significados preferidos de los grupos citados con respecto a los compuestos de mejora de la tolerancia en plantas de cultivo ("protectores frente a herbicidas") de fórmulas (IIa), (IIb), (IIc), (IId) y (IIe).

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

A¹ representa preferiblemente una de las agrupaciones heterocíclicas divalentes esquematizadas a continuación



n representa preferiblemente los números 0, 1, 3 ó 4.

10 A² representa preferiblemente metileno o etileno respectivamente sustituidos dado el caso con metilo, etilo, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo o aliloxicarbonilo.

R¹⁴ representa preferiblemente hidroxilo, mercapto, amino, metoxi, etoxi, n- o isopropoxi, n-, iso-, *sec*- o *terc*-butoxi, metiltio, etiltio, n- o isopropiltio, n-, iso-, *sec*- o *terc*-butiltio, metilamino, etilamino, n- o isopropilamino, n-, iso-, *sec*- o *terc*-butilamino, dimetilamino o dietilamino.

15 R¹⁵ representa preferiblemente hidroxilo, mercapto, amino, metoxi, etoxi, n- o isopropoxi, n-, iso-, *sec*- o *terc*-butoxi, 1-metilhexiloxi, aliloxi, 1-aliloximetiletoxi, metiltio, etiltio, n- o isopropiltio, n-, iso-, *sec*- o *terc*-butiltio, metilamino, etilamino, n- o i-propilamino, n-, iso-, *sec*- o *terc*-butilamino, dimetilamino o dietilamino.

R¹⁶ representa preferiblemente metilo, etilo, n- o isopropilo respectivamente sustituidos dado el caso con flúor, cloro y/o bromo.

20 R¹⁷ representa preferiblemente hidrógeno, metilo, etilo, n- o isopropilo, n- iso-, *sec*- o *terc*-butilo, propenilo, butenilo, propinilo o butinilo, metoximetilo, etoximetilo, metoxietilo, etoxietilo, dioxolanilmetilo, furilo, furilmetilo, tienilo, tiazolilo, piperidinilo respectivamente sustituidos dado el caso con flúor y/o cloro, o fenilo sustituido dado el caso con flúor, cloro, metilo, etilo, n- o isopropilo, n-, iso-, *sec*- o *terc*-butilo.

25 R¹⁸ representa preferiblemente hidrógeno, metilo, etilo n- o isopropilo, n-, iso-, *sec*- o *terc*-butilo, propenilo, butenilo, propinilo o butinilo, metoximetilo, etoximetilo, metoxietilo, etoxietilo, dioxolanilmetilo, furilo, furilmetilo, tienilo, tiazolilo, piperidinilo respectivamente sustituidos dado el caso con flúor y/o cloro, o fenilo sustituido dado el caso con flúor, cloro, metilo, etilo, n- o isopropilo, n-, iso-, *sec*- o *terc*-butilo, o junto con R¹⁷ representa uno de los restos -CH₂-O-CH₂-CH₂- y -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-, que están sustituidos dado el caso con metilo, etilo, furilo, fenilo, un anillo bencénico condensado o forman mediante dos sustituyentes, junto con el átomo de carbono al que están unidos, un carbociclo de 5 ó 6 miembros.

30 R¹⁹ representa preferiblemente hidrógeno, ciano, flúor, cloro, bromo o metilo, etilo, n- o isopropilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo o fenilo respectivamente sustituidos dado el caso con flúor, cloro y/o bromo.

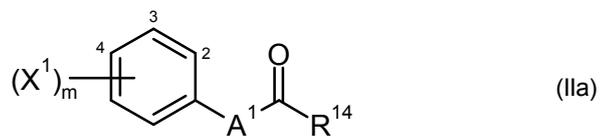
R²⁰ representa preferiblemente hidrógeno, metilo, etilo, n- o isopropilo, n-, iso- *sec*- o *terc*-butilo sustituidos dado el caso con hidroxilo, ciano, flúor, metoxi, etoxi, n- o isopropoxi.

35 R²¹ representa preferiblemente hidrógeno, ciano, flúor, cloro, bromo o metilo, etilo, n- o isopropilo, n-, iso-, *sec*- o *terc*-butilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo o fenilo respectivamente sustituidos dado el caso con flúor, cloro y/o bromo.

	X ¹	representa preferiblemente nitro, ciano, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n- o isopropilo, n-, iso-, <i>sec-</i> o <i>terc-</i> butilo, difluorometilo, diclorometilo, trifluorometilo, triclorometilo, clorodifluorometilo, fluorodichlorometilo, metoxi, etoxi, n- o isopropoxi, difluorometoxi o trifluorometoxi.
5	X ²	representa preferiblemente hidrógeno, nitro, ciano, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n- o isopropilo, n-, iso-, <i>sec-</i> o <i>terc-</i> butilo, difluorometilo, diclorometilo, trifluorometilo, triclorometilo, clorodifluorometilo, fluorodichlorometilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, difluorometoxi o trifluorometoxi.
	X ³	representa preferiblemente hidrógeno, nitro, ciano, flúor, cloro, bromo metilo, etilo, n- o isopropilo, n-, iso-, <i>sec-</i> o <i>terc-</i> butilo, difluorometilo, diclorometilo, trifluorometilo, triclorometilo, clorodifluorometilo, fluorodichlorometilo, metoxi, etoxi, n- o isopropoxi, difluorometoxi o trifluorometoxi.
10	t	representa preferiblemente los números 0, 1, 2, 3 ó 4.
	v	representa preferiblemente los números 0, 1, 2 ó 3.
	R ²²	representa preferiblemente hidrógeno, metilo, etilo, n- o isopropilo.
	R ²³	representa preferiblemente hidrógeno, metilo, etilo, n- o isopropilo.
15	R ²⁴	representa preferiblemente hidrógeno, metilo, etilo, n- o isopropilo, n-, iso-, <i>sec-</i> o <i>terc-</i> butilo, metoxi, etoxi, n- o isopropoxi, n-, iso-, <i>sec-</i> o <i>terc-</i> butoxi, metiltio, etiltio, n- o isopropiltio, n-, iso-, <i>sec-</i> o <i>terc-</i> butiltio, metilamino, etilamino, n- o i-propilamino, n-, iso-, <i>sec-</i> o <i>terc-</i> butilamino, dimetilamino o dietilamino respectivamente sustituidos dado el caso con ciano, flúor, cloro, metoxi, etoxi, n- o isopropoxi, o ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclopropiloxi, ciclobutiloxi, ciclopentiloxi, ciclohexiloxi, ciclopropiltio, ciclobutiltio, ciclopentiltio, ciclohexiltio, ciclopropilamino, ciclobutilamino, ciclopentilamino o ciclohexilamino respectivamente sustituidos dado el caso con ciano, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo n- o isopropilo.
20	R ²⁵	representa preferiblemente hidrógeno, metilo, etilo, n- o isopropilo, n-, iso- o <i>sec-</i> butilo respectivamente sustituidos dado el caso con ciano, hidroxilo, flúor, cloro, metoxi, etoxi, n- o isopropoxi, propenilo, butenilo, propinilo o butinilo respectivamente sustituidos dado el caso con ciano, flúor, cloro o bromo, o ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo respectivamente sustituidos dado el caso con ciano, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n- o isopropilo.
25	R ²⁶	representa preferiblemente hidrógeno, metilo, etilo, n- o isopropilo, n-, iso- o <i>sec-</i> butilo respectivamente sustituidos dado el caso con ciano, hidroxilo, flúor, cloro, metoxi, etoxi, n- o isopropoxi, propenilo, butenilo, propinilo o butinilo respectivamente sustituidos dado el caso con ciano, flúor, cloro o bromo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo respectivamente sustituidos dado el caso con ciano, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n- o isopropilo, o fenilo sustituido dado el caso con nitro, ciano, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n- o isopropilo, n-, iso-, <i>sec-</i> o <i>terc-</i> butilo, trifluorometilo, metoxi, etoxi, n- o isopropoxi, difluorometoxi o trifluorometoxi, o junto con R ²⁵ representa butano-1,4-diilo (trimetileno), pentano-1,5-diilo, 1-oxa-butano-1,4-diilo o 3-oxapentano-1,5-diilo respectivamente sustituidos dado el caso con metilo o etilo.
30	X ⁴	representa preferiblemente nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, formilo, sulfamoilo, hidroxilo, amino, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n- o isopropilo, n-, iso-, <i>sec-</i> o <i>terc-</i> butilo, trifluorometilo, metoxi, etoxi, n- o isopropoxi, difluorometoxi o trifluorometoxi.
35	X ⁵	representa preferiblemente nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, formilo, sulfamoilo, hidroxilo, amino, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n- o isopropilo, n-, iso-, <i>sec-</i> o <i>terc-</i> butilo, trifluorometilo, metoxi, etoxi, n- o isopropoxi, difluorometoxi o trifluorometoxi.
40		Se citan en la siguiente tabla ejemplos de compuestos muy especialmente preferidos como protectores frente a herbicidas de acuerdo con la invención de fórmula (IIa).

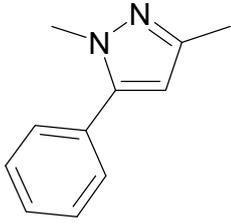
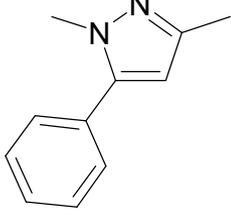
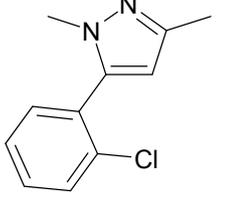
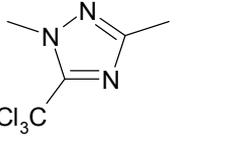
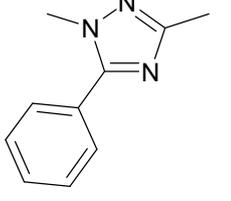
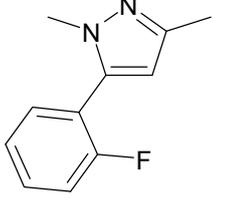
Tabla

Ejemplos de los compuestos de fórmula (IIa)

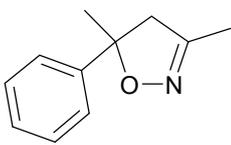
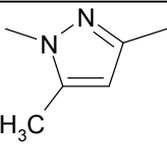
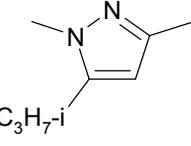
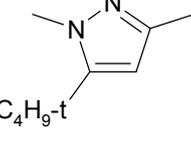
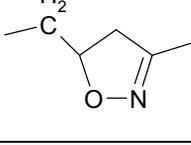
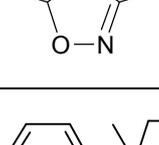
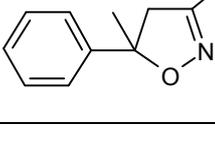


Ej. nº	(Posiciones) (X ¹) _m	A ¹	R ¹⁴
IIa-1	(2) Cl, (4) Cl		OCH ₃
IIa-2	(2) Cl, (4) Cl		OCH ₃
IIa-3	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
IIa-4	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
IIa-5	(2) Cl		OCH ₃

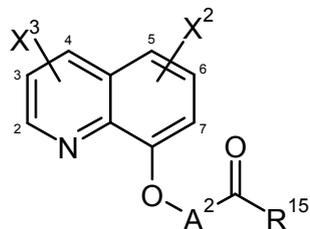
(continuación)

Ila-6	(2) Cl, (4) Cl		OCH ₃
Ila-7	(2) F		OCH ₃
Ila-8	(2) F		OCH ₃
Ila-9	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
Ila-10	(2) Cl, (4) CF ₃		OCH ₃
Ila-11	(2) Cl		OCH ₃

(continuación)

Ila-12	-		OC ₂ H ₅
Ila-13	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
Ila-14	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
Ila-15	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
Ila-16	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
Ila-17	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
Ila-18	-		OH

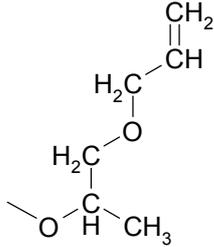
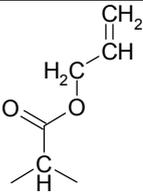
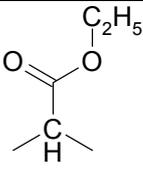
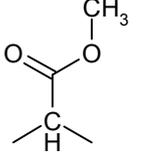
Se citan en la siguiente tabla ejemplos de compuestos muy especialmente preferidos como protectores frente a herbicidas de acuerdo con la invención de fórmula (IIb).



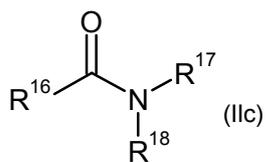
(IIb)

Tabla

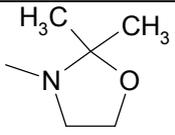
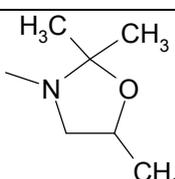
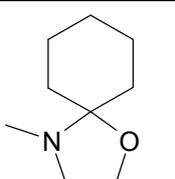
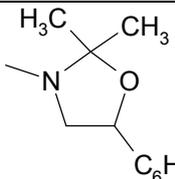
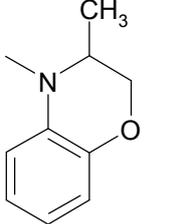
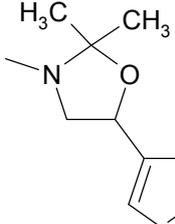
Ejemplos de los compuestos de fórmula (IIb)

Ej. nº	(Posición) X ²	(Posición) X ³	A ²	R ¹⁵
IIb-1	(5) Cl	-	CH ₂	OH
IIb-2	(5) Cl	-	CH ₂	OCH ₃
IIb-3	(5) Cl	-	CH ₂	OC ₂ H ₅
IIb-4	(5) Cl	-	CH ₂	OC ₃ H _{7-n}
IIb-5	(5) Cl	-	CH ₂	OC ₃ H _{7-i}
IIb-6	(5) Cl	-	CH ₂	OC ₄ H _{9-n}
IIb-7	(5) Cl	-	CH ₂	OCH(CH ₃)C ₅ H _{11-n}
IIb-8	(5) Cl	(2) F	CH ₂	OH
IIb-9	(5) Cl	(2) Cl	CH ₂	OH
IIb-10	(5) Cl	-	CH ₂	OCH ₂ CH=CH ₂
IIb-11	(5) Cl	-	CH ₂	OC ₄ H _{9-i}
IIb-12	(5) Cl	-	CH ₂	
IIb-13	(5) Cl	-		OCH ₂ CH=CH ₂
IIb-14	(5) Cl	-		OC ₂ H ₅
IIb-15	(5) Cl	-		OCH ₃

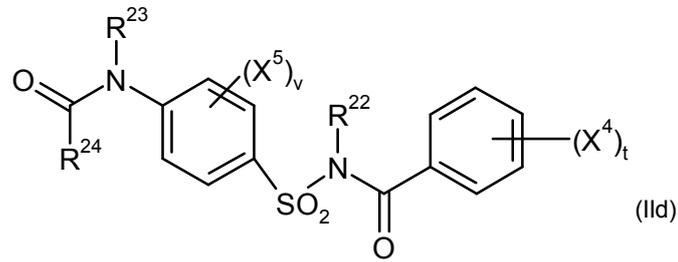
5 Se citan en la siguiente tabla ejemplos de compuestos muy especialmente preferidos como protectores frente a herbicidas de acuerdo con la invención de fórmula (IIc).

**Tabla**

Ejemplos de los compuestos de fórmula (IIc)

Ej. n°	R ¹⁶	N(R ¹⁷ , R ¹⁸)
IIc-1	CHCl ₂	N(CH ₂ CH=CH ₂) ₂
IIc-2	CHCl ₂	
IIc-3	CHCl ₂	
IIc-4	CHCl ₂	
IIc-5	CHCl ₂	
IIc-6	CHCl ₂	
IIc-7	CHCl ₂	

Se citan en la siguiente tabla ejemplos de compuestos muy especialmente preferidos como protectores frente a herbicidas de acuerdo con la invención de fórmula (IId).

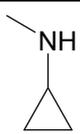


Tabla

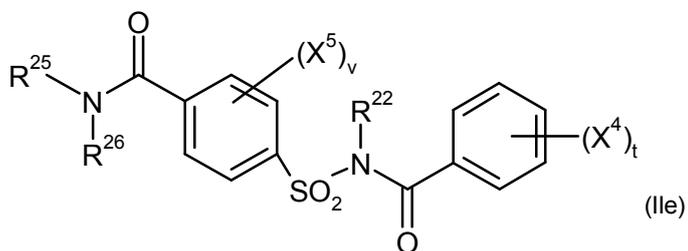
5 Ejemplos de los compuestos de fórmula (IId)

Ej. nº	R ²²	R ²³	R ²⁴	(Posiciones) (X ⁴) _t	(Posiciones) (X ⁵) _v
IId-1	H	H	CH ₃	(2) OCH ₃	-
IId-2	H	H	C ₂ H ₅	(2) OCH ₃	-
IId-3	H	H	C ₃ H _{7-n}	(2) OCH ₃	-
IId-4	H	H	C ₃ H _{7-i}	(2) OCH ₃	-
IId-5	H	H		(2) OCH ₃	-
IId-6	H	H	CH ₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IId-7	H	H	C ₂ H ₅	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IId-8	H	H	C ₃ H _{7-n}	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IId-9	H	H	C ₃ H _{7-i}	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IId-10	H	H		(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IId-11	H	H	OCH ₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IId-12	H	H	OC ₂ H ₅	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IId-13	H	H	OC ₃ H _{7-i}	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-

(continuación)

IIId-14	H	H	SCH ₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIId-15	H	H	SC ₂ H ₅	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIId-16	H	H	SC ₃ H _{7-i}	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIId-17	H	H	NHCH ₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIId-18	H	H	NHC ₂ H ₅	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIId-19	H	H	NHC ₃ H _{7-i}	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIId-20	H	H		(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIId-21	H	H	NHCH ₃	(2) OCH ₃	-
IIId-22	H	H	NHC ₃ H _{7-i}	(2) OCH ₃	-
IIId-23	H	H	N(CH ₃) ₂	(2) OCH ₃	-
IIId-24	H	H	N(CH ₃) ₂	(3) CH ₃ (4) CH ₃	-
IIId-25	H	H	CH ₂ -O-CH ₃	(2) OCH ₃	-

Se citan en la siguiente tabla ejemplos de compuestos muy especialmente preferidos como protectores frente a herbicidas de acuerdo con la invención de fórmula (IIe).



5

Tabla

Ejemplos de los compuestos de fórmula (IIe)

Ej. nº	R ²²	R ²⁵	R ²⁶	(Posiciones) (X ⁴) _t	(Posiciones) (X ⁵) _v
IIe-1	H	H	CH ₃	(2) OCH ₃	-

(continuación)

IIe-2	H	H	C ₂ H ₅	(2) OCH ₃	-
IIe-3	H	H	C ₃ H _{7-n}	(2) OCH ₃	-
IIe-4	H	H	C ₃ H _{7-i}	(2) OCH ₃	-
IIe-5	H	H		(2) OCH ₃	-
IIe-6	H	CH ₃	CH ₃	(2) OCH ₃	-
IIe-7	H	H	CH ₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIe-8	H	H	C ₂ H ₅	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIe-9	H	H	C ₃ H _{7-n}	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIe-10	H	H	C ₃ H _{7-i}	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIe-11	H	H		(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIe-12	H	CH ₃	CH ₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-

5 Como el compuesto de mejora de la tolerancia en plantas de cultivo [componente (b')], se prefieren en la mayoría de los casos cloquintocet-mexilo, fenclorazol-etilo, isoxadifeno-etilo, mefenpir-dietilo, furilazol, fenclorim, cumilurón, dimrón, dimepiperato y los compuestos IIe-5 y IIe-11, siendo especialmente destacados cloquintocet-mexilo y mefenpir-dietilo.

Los compuestos para usar como protectores de acuerdo con la invención de fórmula general (IIa) son conocidos y/o pueden prepararse según procedimientos en sí conocidos (véanse los documentos WO-A-91/07874, WO-A-95/07897).

Los compuestos para usar como protectores de acuerdo con la invención de fórmula general (IIb) son conocidos y/o pueden prepararse según procedimientos en sí conocidos (véase el documento EP-A-191736).

10 Los compuestos para usar como protectores de acuerdo con la invención de fórmula general (IIc) son conocidos y/o pueden prepararse según procedimientos en sí conocidos (véanse los documentos DE-A-2218097, DE-A-2350547).

Los compuestos para usar como protectores de acuerdo con la invención de fórmula general (IId) son conocidos y/o pueden prepararse según procedimientos en sí conocidos (véanse los documentos DE-A-19621522 / US-A-6235680).

15 Los compuestos para usar como protectores de acuerdo con la invención de fórmula general (IIe) son conocidos y se pueden preparar según procedimientos en sí conocidos (véanse los documentos WO-A-99/66795 / US-A-6251827).

Se enumeran en la siguiente tabla ejemplos de combinaciones herbicidas selectivas de acuerdo con la invención de respectivamente un principio activo de fórmula (I) y respectivamente uno de los protectores anteriormente definidos.

Tabla

Ejemplos de las combinaciones de acuerdo con la invención

Principios activos de fórmula (I)	Protector
I-1-a	Cloquintocet-mexilo
I-1-a	Fenclorazol-etilo
I-1-a	Isoxadifeno-etilo
I-1-a	Mefenpir-dietilo
I-1-a	Furilazol
I-1-a	Fenclorim
I-1-a	Cumilurón
I-1-a	Daimurón /dimrón
I-1-a	Dimepiperato
I-1-a	Ile-11
I-1-a	Ile-5
I-1-b	Cloquintocet-mexilo
I-1-b	Fenclorazol-etilo
I-1-b	Isoxadifeno-etilo
I-1-b	Mefenpir-dietilo
I-1-b	Furilazol
I-1-b	Fenclorim
I-1-b	Cumilurón
I-1-b	Daimurón /dimrón
I-1-b	Dimepiperato
I-1-b	Ile-11
I-1-b	Ile-5
I-1-c	Cloquintocet-mexilo
I-1-c	Fenclorazol-etilo
I-1-c	Isoxadifeno-etilo
I-1-c	Mefenpir-dietilo
I-1-c	Furilazol
I-1-c	Fenclorim
I-1-c	Cumilurón
I-1-c	Daimurón /dimrón
I-1-c	Dimepiperato
I-1-c	Ile-5
I-1-c	Ile-11
I-1-d	Cloquintocet-mexilo

(continuación)

I-1-d	Fenclorazol-etilo
I-1-d	Isoxadifeno-etilo
I-1-d	Mefenpir-dietilo
I-1-d	Furilazol
I-1-d	Fenclorim
I-1-d	Cumilurón
I-1-d	Daimurón /dimrón
I-1-d	Dimepiperato
I-1-d	Ile-11
I-1-d	Ile-5
I-1-e	Cloquintocet-mexilo
I-1-e	Fenclorazol-etilo
I-1-e	Isoxadifeno-etilo
I-1-e	Mefenpir-dietilo
I-1-e	Furilazol
I-1-e	Fenclorim
I-1-e	Cumilurón
I-1-e	Daimurón /dimrón
I-1-e	Dimepiperato
I-1-e	Ile-5
I-1-e	Ile-11
I-1-f	Cloquintocet-mexilo
I-1-f	Fenclorazol-etilo
I-1-f	Isoxadifeno-etilo
I-1-f	Mefenpir-dietilo
I-1-f	Furilazol
I-1-f	Fenclorim
I-1-f	Cumilurón
I-1-f	Daimurón /dimrón
I-1-f	Dimepiperato
I-1-f	Ile-5
I-1-f	Ile-11
I-1-g	Cloquintocet-mexilo
I-1-g	Fenclorazol-etilo
I-1-g	Isoxadifeno-etilo

(continuación)

I-1-g	Mefenpir-dietilo
I-1-g	Furilazol
I-1-g	Fenclorim
I-1-g	Cumilurón
I-1-g	Daimurón /dimrón
I-1-g	Dimepiperato
I-1-g	Ile-5
I-1-g	Ile-11
1-2-a	Cloquintocet-mexilo
1-2-a	Fenclorazol-etilo
1-2-a	Isoxadifeno-etilo
1-2-a	Mefenpir-dietilo
1-2-a	Furilazol
1-2-a	Fenclorim
1-2-a	Cumilurón
1-2-a	Daimurón /dimrón
1-2-a	Dimepiperato
1-2-a	Ile-5
1-2-a	Ile-11
1-2-b	Cloquintocet-mexilo
1-2-b	Fenclorazol-etilo
1-2-b	Isoxadifeno-etilo
1-2-b	Mefenpir-dietilo
1-2-b	Furilazol
1-2-b	Fenclorim
1-2-b	Cumilurón
1-2-b	Daimurón /dimrón
1-2-b	Dimepiperato
1-2-b	Ile-5
1-2-b	Ile-11
1-2-c	Cloquintocet-mexilo
1-2-c	Fenclorazol-etilo
1-2-c	Isoxadifeno-etilo
1-2-c	Mefenpir-dietilo
1-2-c	Furilazol

(continuación)

1-2-c	Fenclorim
1-2-c	Cumilurón
1-2-c	Daimurón /dimrón
1-2-c	Dimepiperato
1-2-c	Ile-5
1-2-c	Ile-11
1-2-d	Cloquintocet-mexilo
1-2-d	Fenclorazol-etilo
1-2-d	Isoxadifeno-etilo
1-2-d	Mefenpir-dietilo
1-2-d	Furilazol
1-2-d	Fenclorim
1-2-d	Cumilurón
1-2-d	Daimurón /dimrón
1-2-d	Dimepiperato
1-2-d	Ile-5
1-2-d	Ile-11
1-2-e	Cloquintocet-mexilo
1-2-e	Fenclorazol-etilo
1-2-e	Isoxadifeno-etilo
1-2-e	Mefenpir-dietilo
1-2-e	Furilazol
1-2-e	Fenclorim
1-2-e	Cumilurón
1-2-e	Daimurón /dimrón
1-2-e	Dimepiperato
1-2-e	Ile-5
1-2-e	Ile-11
1-2-f	Cloquintocet-mexilo
1-2-f	Fenclorazol-etilo
1-2-f	Isoxadifeno-etilo
1-2-f	Mefenpir-dietilo
1-2-f	Furilazol
1-2-f	Fenclorim
1-2-f	Cumilurón

(continuación)

1-2-f	Daimurón /dimrón
1-2-f	Dimepiperato
1-2-f	Ile-5
1-2-f	Ile-11
1-2-g	Cloquintocet-mexilo
1-2-g	Fenclozazol-etilo
1-2-g	Isoxadifeno-etilo
1-2-g	Mefenpir-dietilo
1-2-g	Furilazol
1-2-g	Fencloirim
1-2-g	Cumilurón
1-2-g	Daimurón /dimrón
1-2-g	Dimepiperato
1-2-g	Ile-5
1-2-g	Ile-11

5 Se ha encontrado ahora de forma sorprendente que las combinaciones de principios activos de compuestos de fórmula general (I) y protectores (antídotos) del grupo (b') anteriormente citados presentan una actividad herbicida especialmente alta con muy buena tolerancia en plantas útiles y pueden usarse en distintos cultivos, especialmente en cereales (ante todo trigo), pero también en soja, patatas, maíz y arroz para combatir malas hierbas de forma selectiva.

10 A este respecto, ha de considerarse sorprendente que a partir de una multitud de protectores o antídotos conocidos que son capaces de antagonizar el efecto dañino de un herbicida sobre las plantas de cultivo, sólo los compuestos anteriormente citados del grupo (b') sean adecuados para anular casi completamente el efecto dañino de derivados de ácido tetrámico y ácido tetrónico haloalcoxiespirocíclicos sobre las plantas de cultivo sin perjudicar así relevantemente la actividad herbicida frente a malas hierbas.

Se destaca a este respecto el efecto especialmente ventajoso del asociado de combinación especialmente y principalmente preferido del grupo (b'), especialmente respecto a la protección de plantas de cereales como, por ejemplo, trigo, cebada y centeno, pero también maíz y arroz, como plantas de cultivo.

15 En la bibliografía ya se describió que el efecto de distintos principios activos se puede aumentar mediante adición de sales de amonio. A este respecto se trata sin embargo de sales que actúan como detergentes (por ejemplo, documento WO 95/017817) o de sales con sustituyentes alquilo y/o arilo más largos, que actúan permeabilizando 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).

20 Además el estado de la técnica describe el efecto sólo para determinados principios activos y/o determinadas aplicaciones de los agentes correspondientes. En muchos otros casos se trata de sales de ácidos sulfónicos, en los que los ácidos actúan propiamente paralizando los insectos (documento US 2 842 476). Se describe un aumento del efecto, por ejemplo, mediante sulfato de amonio por ejemplo para los herbicidas glifosato, fosfotricina y para determinados cetenoles cíclicos sustituidos con fenilo (documentos US 6 645 914, EP-A2 0 036 106, WO 07/068427). En el documento WO 07/068428 se ha descrito un correspondiente aumento de efecto en insecticidas para determinados cetenoles espirocíclicos.

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

30 Se ha encontrado ahora de forma igualmente sorprendente que se puede aumentar claramente el efecto de insecticidas y/o acaricidas y/o herbicidas de la clase de derivados de ácido tetrámico y ácido tetrónico haloalcoxiespirocíclicos mediante la adición de sales de amonio o de fosfonio a la solución de aplicación o mediante la incorporación de estas sales a una formulación que contiene derivados de ácido tetrámico y ácido tetrónico haloalcoxiespirocíclicos de fórmula (I). Por tanto, es objetivo de la presente invención el uso de sales de amonio o de fosfonio para el aumento del efecto de agentes fitosanitarios que contienen derivados de ácido tetrámico y ácido tetrónico haloalcoxiespirocíclicos de fórmula (I) de efecto herbicida y/o insecticida y/o acaricida como principio activo.

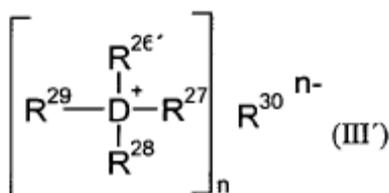
35 Son igualmente objeto de la invención agentes que contienen derivados de ácido tetrámico y ácido tetrónico haloalcoxiespirocíclicos de fórmula (I) de efecto herbicida y/o acaricida y/o insecticida y las sales de amonio o de

fosfonio que aumentan el efecto y en concreto tanto principios activos formulados como también agentes listos para uso (caldos de pulverización). Es objetivo de la invención finalmente además el uso de estos agentes para combatir insectos perjudiciales y/o tetránquidos y/o vegetación no deseada.

5 Los compuestos de fórmula (I) poseen un amplio efecto insecticida y/o acaricida y/o herbicida, que particularmente no deja nada que desear en cuanto a efecto y/o tolerancia en plantas. No obstante estas propiedades se pueden mejorar completa o parcialmente con la adición de sales de amonio o de fosfonio.

Los principios activos se pueden usar en las composiciones de acuerdo con la invención en un amplio intervalo de concentración. A este respecto la concentración de los principios activos en la formulación es normalmente de 0,1 a 50 % en peso.

10 Las sales de amonio y de fosfonio que de acuerdo con la invención aumentan el efecto de productos fitosanitarios que contienen principios activos de la clase de los ácidos tetrámicos y tetrónicos haloalcoxiespirocíclicos de fórmula (I), se definen con la fórmula (III')



en la que

15 D representa nitrógeno o fósforo,

D representa preferiblemente nitrógeno,

$R^{26\epsilon}$, R^{27} , R^{28} y R^{29} representan independientemente unos de otros hidrógeno o alquilo C_1-C_8 respectivamente sustituido dado el caso o alquileno C_1-C_8 una o más veces insaturado, dado el caso sustituido, en donde los sustituyentes se pueden seleccionar de halógeno, nitro y ciano,

20 $R^{26\epsilon}$, R^{27} , R^{28} y R^{29} representan preferiblemente independientemente unos de otros hidrógeno o alquilo C_1-C_4 respectivamente sustituido dado el caso, en donde los sustituyentes se pueden seleccionar de halógeno, nitro y ciano,

$R^{26\epsilon}$, R^{27} , R^{28} y R^{29} representan con especial preferencia independientemente unos de otros hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo o *terc*-butilo,

25 $R^{26\epsilon}$, R^{27} , R^{28} y R^{29} representan con muy especial preferencia hidrógeno,

n representa 1, 2, 3 ó 4,

n representa preferiblemente 1 ó 2,

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

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

R^{30} representa con especial preferencia lactato, sulfato, nitrato, tiosulfato, oxalato o formiato,

R^{30} representa con muy especial preferencia sulfato.

35 Se enumeran en la siguiente tabla combinaciones destacables de acuerdo con la invención de principio activo, sal y agente favorecedor de la penetración. A este respecto "agente favorecedor de la penetración según ensayo" significa que cada compuesto es adecuado cuando en el ensayo de la penetración en cutícula (Baur y col., 1997, *Pesticide Science* 51, 131 a 152) actúa como favorecedor de la penetración.

40 Las sales de amonio y de fosfonio de fórmula (III') se pueden usar en un amplio intervalo de concentración para el aumento del efecto de productos fitosanitarios que contienen cetenoles. En general se usan las sales de amonio o de fosfonio en productos fitosanitarios listos para uso en una concentración de 0,5 a 80 mmol/l, preferiblemente de 0,75 a 37,5 mmol/l, con especial preferencia de 1,5 a 25 mmol/l. En el caso de un producto formulado se selecciona la concentración de sal de amonio y/o de fosfonio en la formulación de modo que se encuentre tras dilución de la formulación en la concentración de principio activo deseada en estos intervalos generales dados, preferidos o especialmente preferidos. La concentración de la sal en la formulación se encuentra normalmente a este respecto en

45 1 al 50 % en peso.

En una forma de realización preferida de la invención se añade a los productos fitosanitarios para el aumento del efecto no sólo una sal de amonio y/o de fosfonio, sino adicionalmente un agente favorecedor de la penetración. Se señala como completamente sorprendente que se observa propiamente en estos casos un aumento del efecto aún más profundo. Por tanto, es igualmente objetivo de la presente invención el uso de una combinación de agentes

favorecedores de la penetración y sales de amonio y/o de fosfonio para el aumento del efecto de productos fitosanitarios, que contienen derivados de ácido tetrámico y ácido tetrónico haloalcoxiespirocíclicos de fórmula (I) como principio activo de efecto herbicida y/o acaricida y/o insecticida. Son igualmente objeto de la invención agentes que contienen derivados de ácido tetrámico y ácido tetrónico haloalcoxiespirocíclicos de fórmula (I) de efecto herbicida y/o acaricida y/o insecticida, agentes favorecedores de la penetración y sales de amonio y/o de fosfonio y en concreto tanto principios activos formulados como también agentes listos para uso (caldos de pulverización). Finalmente es además objetivo de la invención el uso de estos agentes para combatir insectos dañinos y/o tetraníquidos.

Como agentes favorecedores de la penetración se tienen en cuenta en relación a la presente todas aquellas sustancias que se usan normalmente para mejorar la penetración de principios activos agroquímicos en plantas. A este respecto se definen los favorecedores de la penetración como agentes que penetran desde los caldos de pulverización acuosos y/o desde la capa de pulverización en la cutícula de las plantas y con ello pueden aumentar la migración de sustancias (movilidad) de principios activos en la cutícula. Se pueden usar los procedimientos descritos en la bibliografía (Baur y col., 1997, *Pesticide Science* 51, 131 a 152) para la determinación de estas propiedades.

Como agentes favorecedores de la penetración se tienen en cuenta, por ejemplo, alcoxilatos de alcohol. De acuerdo con la invención son agentes favorecedores de la penetración alcoxilatos de alcohol de fórmula (IV')



en la que

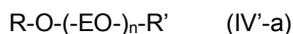
R representa alquilo de cadena lineal o ramificada con 4 a 20 átomos de carbono,

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

AO representa un resto de óxido de etileno, un resto de óxido de propileno, un resto de óxido de butileno, o mezclas de restos de óxido de etileno y óxido de propileno o restos de óxido de butileno y

v representa números de 2 a 30.

Un grupo preferido de agentes favorecedores de la penetración son alcoxilatos de alcohol de fórmula



en la que

R tiene el significado dado anteriormente,

R' tiene el significado dado anteriormente,

EO representa $-CH_2-CH_2-O-$ y

n representa números de 2 a 20.

Un grupo adicional preferido de agentes favorecedores de la penetración son alcoxilatos de alcohol de fórmula

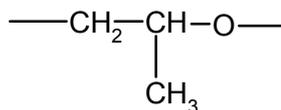


en la que

R tiene el significado dado anteriormente,

R' tiene el significado dado anteriormente,

EO representa $-CH_2-CH_2-O-$,



PO representa

p representa números de 1 a 10 y

q representa números de 1 a 10.

Un grupo preferido adicional de agentes favorecedores de la penetración son alcoxilatos de alcohol de fórmula

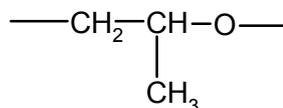


en la que

R tiene el significado dado anteriormente,

R' tiene el significado dado anteriormente,

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

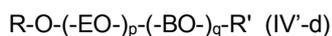


PO representa

r representa números de 1 a 10 y

5 s representa números de 1 a 10.

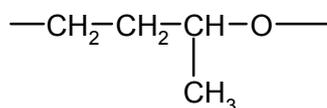
Un grupo preferido adicional de agentes favorecedores de la penetración son alcoxilatos de alcohol de fórmula



en la que

R y R' tienen los significados dados anteriormente,

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



BO representa

p representa números de 1 a 10 y

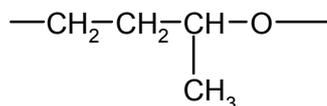
q representa números de 1 a 10.

Un grupo preferido adicional de agentes favorecedores de la penetración son alcoxilatos de alcohol de fórmula

15 $\text{R-O-(-BO)}_r\text{-(-EO)}_s\text{-R'} \quad (\text{IV'-e})$

en la que

R y R' tienen los significados dados anteriormente,



BO representa

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

20 r representa números de 1 a 10 y

s representa números de 1 a 10.

Un grupo preferido adicional de agentes favorecedores de la penetración son alcoxilatos de alcohol de fórmula



en la que

25 R' tiene el significado dado anteriormente,

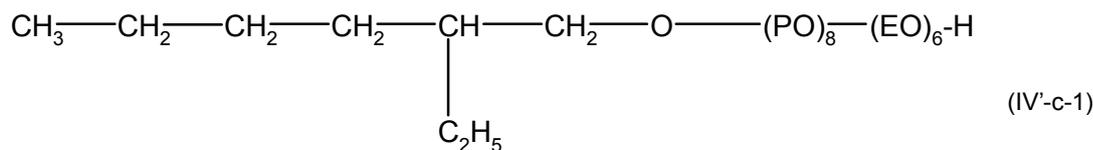
t representa números de 8 a 13

u representa números de 6 a 17.

En las fórmulas dadas previamente representan

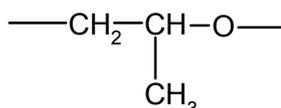
30 R preferiblemente butilo, i-butilo, n-pentilo, i-pentilo, neopentilo, n-hexilo, i-hexilo, n-octilo, i-octilo, 2-etil-hexilo, nonilo, i-nonilo, decilo, n-dodecilo, i-dodecilo, laurilo, miristilo, i-tridecilo, trimetil-nonilo, palmitilo, estearilo o eicosilo.

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



en la que

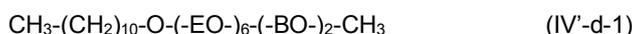
EO representa $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$,



PO representa y

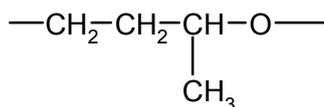
5 los números 8 y 6 representan valores promedio.

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



en la que

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



10 BO representa y

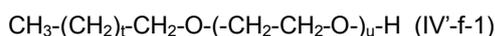
los números 10, 6 y 2 representan valores promedio.

Alcoxilatos de alcohol de fórmula (IV'-f) especialmente preferidos son compuestos de esta fórmula, en la que

t representa números de 9 a 12 y

u representa números de 7 a 9.

15 Es de mencionar con muy especial preferencia alcoxilato de alcohol de fórmula (IV'-f-1)



en la que

t representa el valor promedio 10,5 y

u representa el valor promedio 8,4.

20 Los alcoxilatos de alcohol se definen en general mediante las fórmulas anteriores. En cuanto a estas sustancias se trata de mezclas de sustancias del tipo dado con distintas longitudes de cadena. Para los índices se calculan por tanto valores promedio que también pueden fluctuar con respecto a los números enteros.

25 Los alcoxilatos de alcohol de fórmulas dadas son conocidos y se pueden obtener en parte comercialmente o se pueden preparar según procedimientos conocidos (véanse los documentos WO 98-35 553, WO 00-35 278 y EP-A 0 681 865).

30 Como agentes favorecedores de la penetración también se tienen en cuenta, por ejemplo, sustancias que favorecen la solubilidad de los compuestos de fórmula (I) en el capa de pulverización. A estos pertenecen, por ejemplo, aceites minerales o vegetales. Como aceites se consideran todos los aceites minerales o vegetales –dado el caso modificados- que se pueden usar normalmente en agentes agroquímicos. Son de mencionar a título de ejemplo aceite de girasol, aceite de colza, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de nabina, aceite de semilla de maíz, aceite de semilla de algodón y aceite de haba de soja o los ésteres de los aceites mencionados. Se prefieren aceite de colza, aceite de girasol y sus ésteres de metilo o etilo.

35 La concentración de agente favorecedor de la penetración se puede variar en los agentes de acuerdo con la invención en un amplio intervalo. En un producto fitosanitario formulado se sitúa en general del 1 al 95 % en peso, preferiblemente del 1 al 55 % en peso, con especial preferencia del 15 al 40 % en peso. En los agentes listos para usar (caldos de pulverización) se encuentra la concentración en general entre 0,1 y 10 g/l, preferiblemente entre 0,5 y 5 g/l.

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

Como agentes tensioactivos no iónicos o coadyuvantes de dispersión se tienen en cuenta todas las sustancias de este tipo que se pueden usar normalmente en agentes agroquímicos. Preferiblemente son de mencionar 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/o óxido de propileno, además de poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona, polimerizados mixtos de poli(alcohol vinílico) y polivinilpirrolidona así como copolimerizados de ácido (met)acrílico y ésteres de ácido (met)acrílico, además de etoxilatos de alquilo y etoxilatos de alquilarilo, que dado el caso se pueden fosfatar y dado el caso neutralizar con bases, en donde son de mencionar a título de ejemplo etoxilatos de sorbitol, así como derivados de polioxialquilenamina.

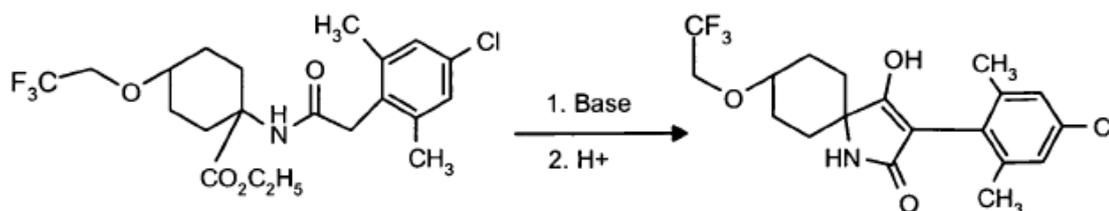
Como agentes tensioactivos aniónicos se consideran normalmente todas las sustancias de este tipo que se pueden usar normalmente en agentes agroquímicos. Se prefieren sales de metal alcalino y alcalinotérreo de ácidos alquilsulfónicos o ácidos alquilarilsulfónicos.

Otro grupo preferido de agentes tensioactivos aniónicos o coadyuvantes de dispersión son sales poco solubles en aceite vegetal de poli(ácidos estirensulfónicos), sales de poli(ácidos vinilsulfónicos), sales de productos de condensación de ácido naftalensulfónico-formaldehído, sales de productos de condensación de ácido naftalensulfónico, ácido fenolsulfónico y formaldehído así como sales de ácido ligninsulfónico.

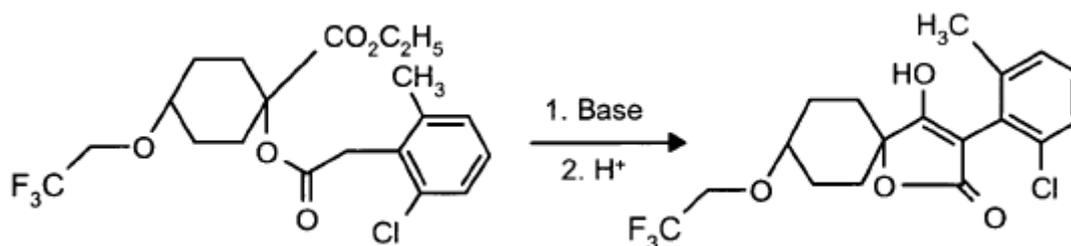
Como aditivos que pueden estar contenidos en las formulaciones de acuerdo con la invención se tienen en cuenta emulsionantes, agentes antiespumantes, agentes conservantes, antioxidantes, colorantes y materiales de carga inertes.

Emulsionantes preferidos son nonilfenoles etoxilados, productos de reacción de alquilfenoles con óxido de etileno y/o óxido de propileno, arilalquilfenoles etoxilados, además de arilalquilfenoles etoxilados y propoxilados, así como etoxilatos o etoxipropoxilatos de alquilarilo sulfatados o fosfatados, en donde son de mencionar a título de ejemplo derivados de sorbitán, como poli(óxido de etileno) - éster de sorbitán y ácido graso y éster de sorbitán y ácido graso.

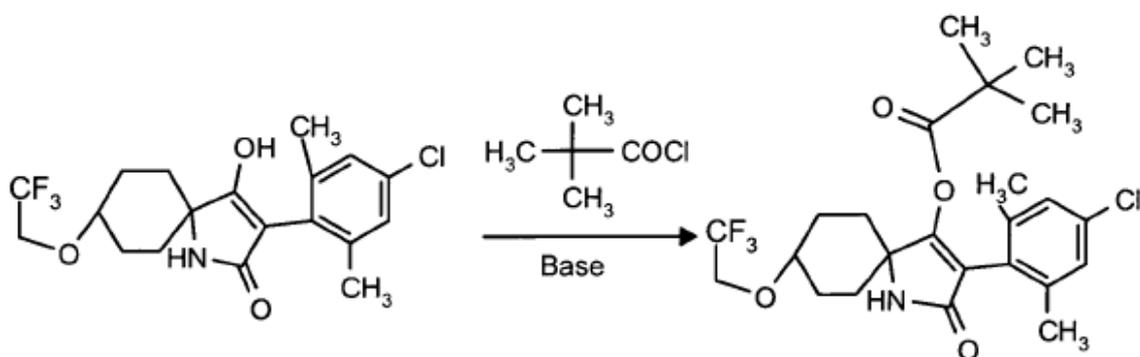
Si se usa, por ejemplo, según el procedimiento (A) éster etílico de ácido N-[(4-cloro-2,6-dimetil)-fenilacetil]-1-amino-4-trifluoroetoxi-ciclohexanocarboxílico como sustancia de partida, entonces el desarrollo del procedimiento de acuerdo con la invención puede reproducirse mediante el siguiente esquema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



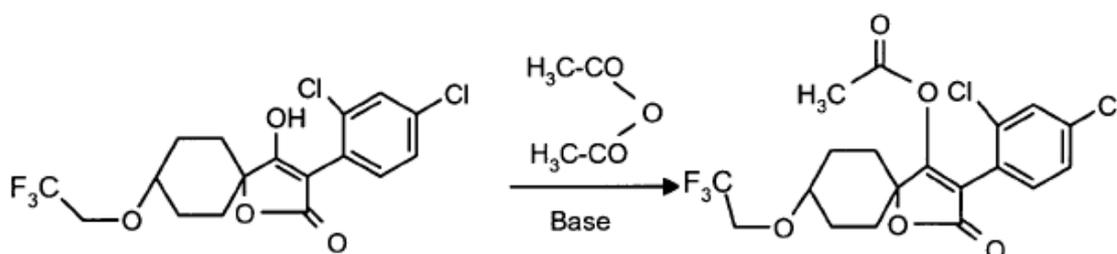
Si se usa, por ejemplo, según el procedimiento (B) éster etílico de ácido O-[(2-cloro-6-metil)-fenilacetil]-1-hidroxi-4-trifluoroetoxi-ciclohexanocarboxílico, entonces el desarrollo del procedimiento de acuerdo con la invención puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:



Si se usa, por ejemplo, según el procedimiento (Ca) 8-trifluoroetoxi-3-[(4-cloro-2,6-dimetil)-fenil]-1-azaespiro[4,5]decan-2,4-diona y cloruro de pivaloilo como sustancias de partida, entonces el desarrollo del procedimiento de acuerdo con la invención puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:

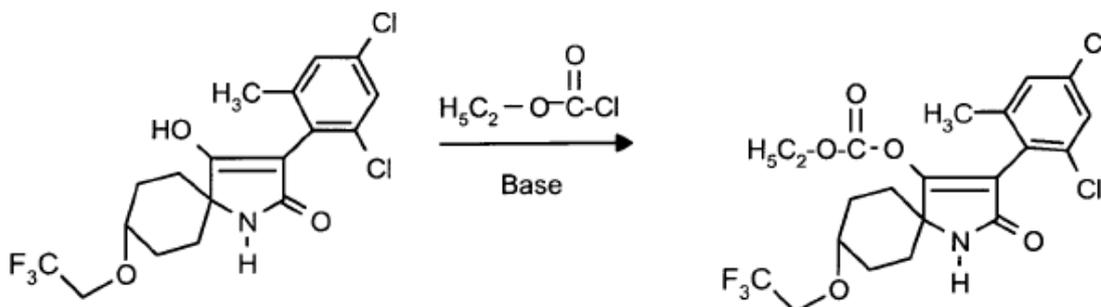


Si se usa, por ejemplo, según el procedimiento (C) (variante β) 8-trifluoroetoxi-3-[(2,4-dicloro)-fenil]-1-oxaespiro[4,5]decan-2,4-diona y anhídrido acético como sustancias de partida, entonces el desarrollo del procedimiento de acuerdo con la invención puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:



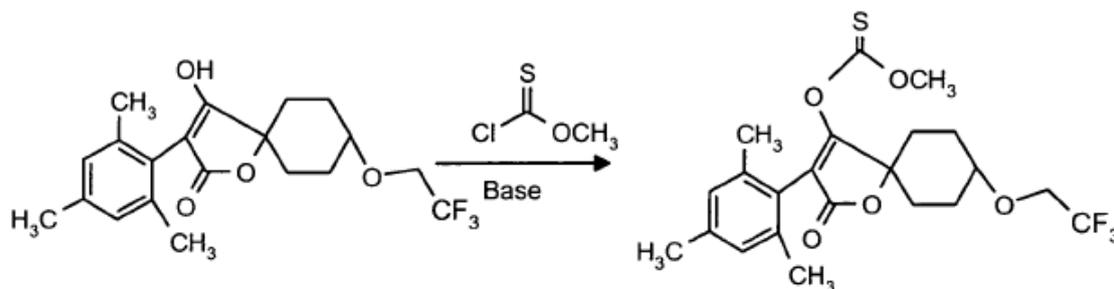
5

Si se usa, por ejemplo, según el procedimiento (D) 8-trifluoroetoxi-3-[(2,4-dicloro-6-metil)-fenil]-1-azaespiro[4,5]decan-2,4-diona y éster etílico de ácido clorofórmico como sustancias de partida, entonces el desarrollo del procedimiento de acuerdo con la invención puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:

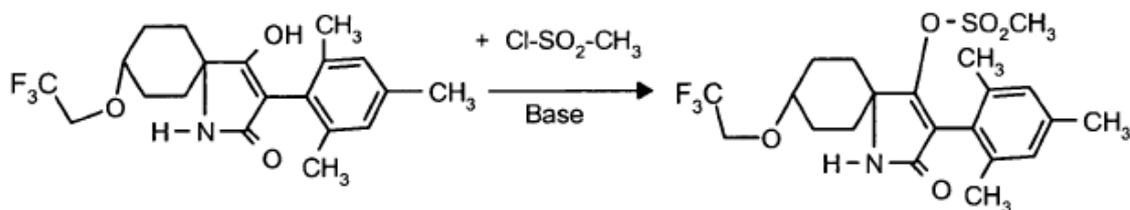


10

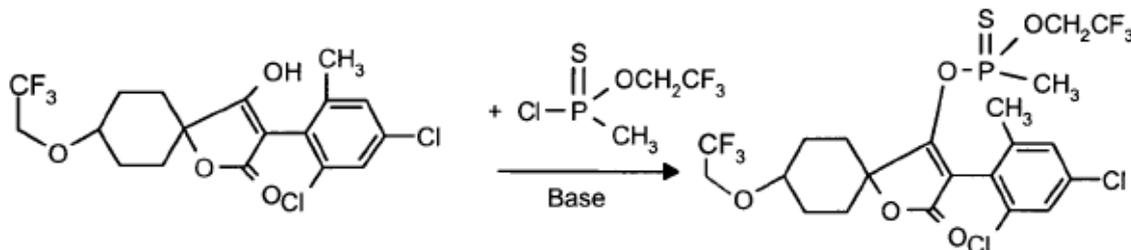
Si se usa, por ejemplo, según el procedimiento (E) 8-trifluoroetoxi-3-[(2,4,6-trimetil)-fenil]-1-oxaespiro[4,5]decan-2,4-diona y éster metílico de ácido clorometanosulfónico como sustancias de partida, entonces el desarrollo de la reacción puede reproducirse como sigue:



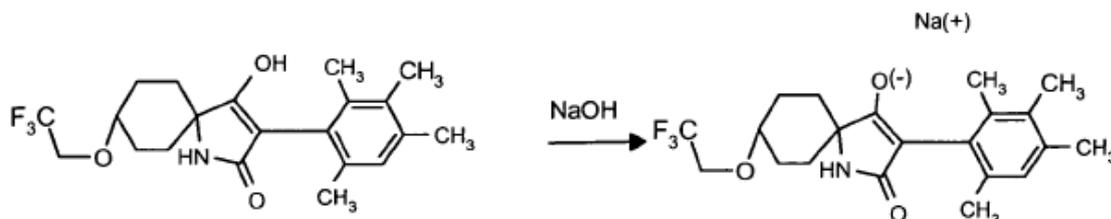
15 Si se usa, por ejemplo, según el procedimiento (F) 8-trifluoroetoxi-3-[(2,4,6-trimetil)-fenil]-1-azaespiro[4,5]decan-2,4-diona y cloruro de ácido metanosulfónico como productos de partida, entonces el desarrollo de la reacción puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:



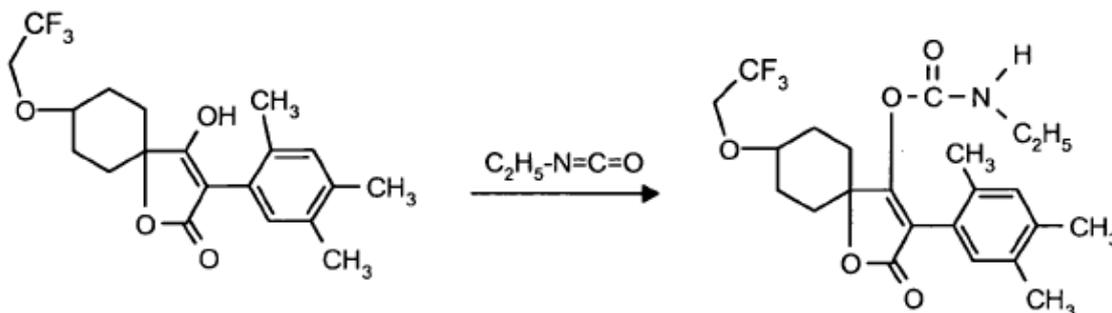
Si se usa, por ejemplo, según el procedimiento (G) 8-trifluoroetoxi-3-[(2,4-dicloro-6-metil)-fenil]-1-oxaespiro[4,5]decan-2,4-diona y éster (2,2,2-trifluoroetílico) de cloruro de ácido metanotio-fosfónico como productos de partida, entonces el desarrollo de la reacción puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:



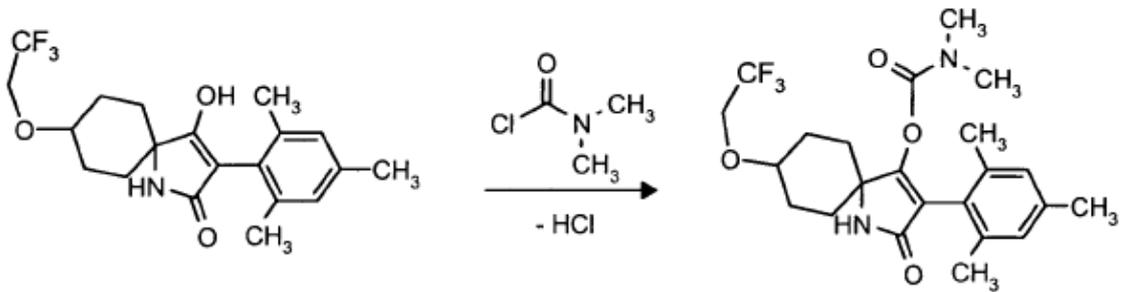
- 5 Si se usa, por ejemplo, según el procedimiento (H) 8-trifluoroetoxi-[(2,3,4,6-tetrametilfenil)-1-azaespiro[4,5]decan-2,4-diona y NaOH como componentes, entonces el desarrollo del procedimiento de acuerdo con la invención puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:



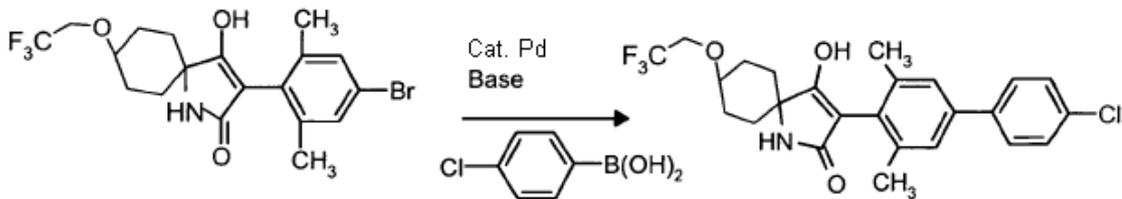
- 10 Si se usa, por ejemplo, según el procedimiento (I) (variante α) 8-trifluoroetoxi-[(2,4,5-trimetil)-fenil]-1-oxaespiro[4,5]decan-2,4-diona e isocianato de etilo como productos de partida, entonces el desarrollo de la reacción puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:



- 15 Si se usa, por ejemplo, según el procedimiento (I) (variante β) 8-trifluoroetoxi-[(2,4,6-trimetil)-fenil]-1-azaespiro[4,5]decan-2,4-diona y cloruro de ácido dimetilcarbámico como productos de partida, entonces el desarrollo de la reacción puede reproducirse mediante el siguiente esquema:

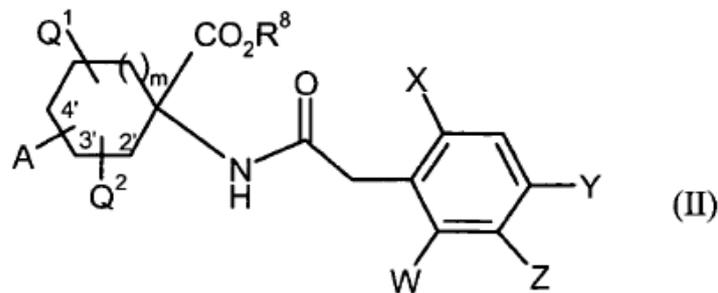


Si se usa, por ejemplo, según el procedimiento (Jβ) 8-trifluoroetoxi-[3-[(4-bromo-2,6-dimetil)-fenil]-1-azaespiro[4,5]decan-2,4-diona y ácido 4-clorofenilborónico como sustancias de partida, entonces el desarrollo de la reacción puede reproducirse mediante el siguiente esquema:



5

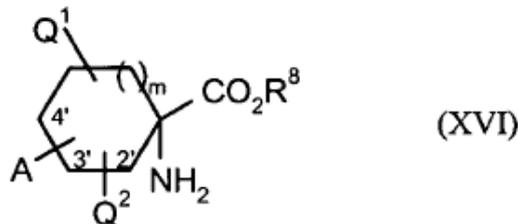
Los compuestos de fórmula (II) necesarios como sustancias de partida en el procedimiento (A) de acuerdo con la invención



en la que

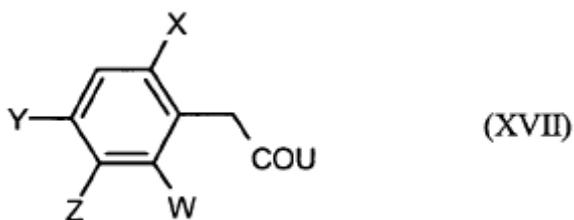
10 A, Q¹, Q², m, W, X, Y, Z y R⁸ tienen los significados dados anteriormente, son nuevos.

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



15 en la que

A, m, Q¹ y Q² y R⁸ tienen el significado dado anteriormente, con derivados de ácido fenilacético sustituidos de fórmula (XVII)



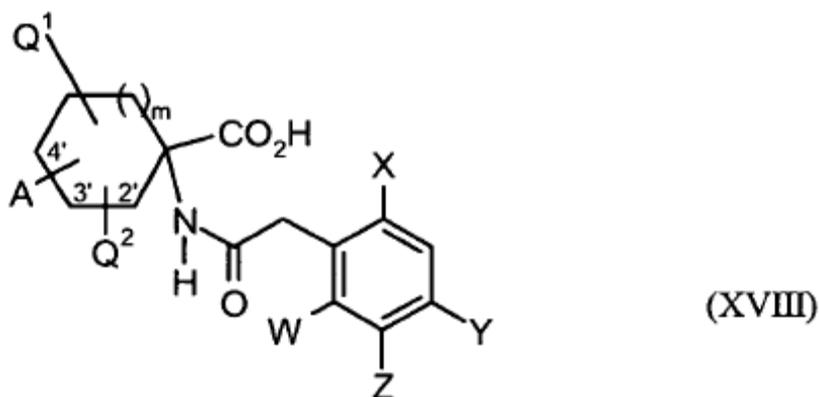
en la que

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

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

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

o si se esterifican acilaminoácidos de fórmula (XVIII)



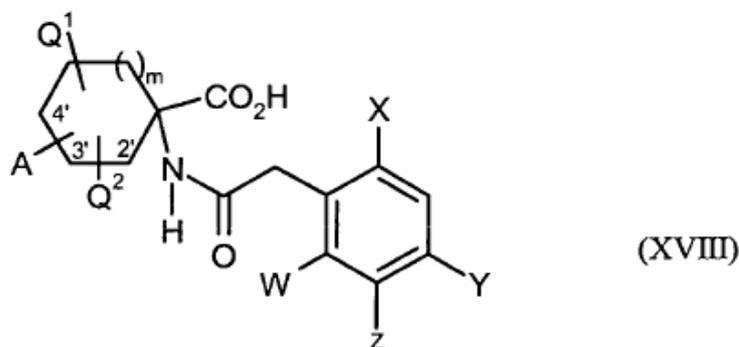
10

en la que

A, Q¹, Q², m, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente,

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

Los compuestos de fórmula (XVIII)



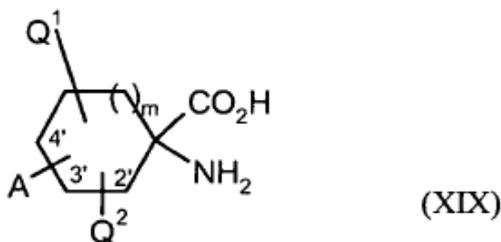
15

en la que

A, Q¹, Q², m, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente,

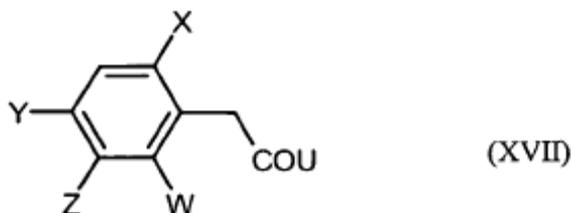
son nuevos.

20 Se obtienen los compuestos de fórmula (XVIII), por ejemplo, si se acilan ácidos 1-amino-ciclohexanocarboxílicos de fórmula (XIX)



en la que

A, m, Q¹ y Q² tienen los significados dados anteriormente, con derivados de ácido fenilacético sustituidos de fórmula (XVII)



5

en la que

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

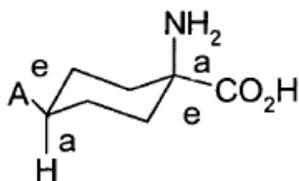
por ejemplo, según Schotten-Baumann (Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlín 1977, página 505).

10 Los compuestos de fórmula (XVII) son parcialmente conocidos y/o se pueden preparar según los procedimientos conocidos de las publicaciones citadas al principio.

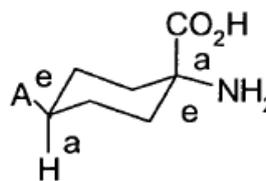
Los compuestos de fórmula (XVI) y (XIX) son nuevos y se pueden preparar según procedimientos conocidos (véase, por ejemplo, Compagnon, Ann. Chim. (París) [14] 5, páginas 11-22, 23-27 (1970), L. Munday, J. Chem. Soc. 4372 (1961); J.T. Eward, C. Jitrangeri, Can. J. Chem. 53, 3339 (1975).

15 Los ácidos 1-amino-ciclohexano-carboxílicos (XIX) nuevos se obtienen en general según la síntesis de Bucherer-Bergs o según la síntesis de Strecker y se generan a este respecto en distintas formas isoméricas. En lo sucesivo por motivos de simplicidad se designa a los isómeros como β si el resto A en la posición 4 y el grupo amino se encuentran en posición ecuatorial/axial o axial/ecuatorial. En lo sucesivo por motivos de simplicidad se designa a los isómeros como α si el grupo amino y el resto A en la posición 4 se encuentran en posición ecuatorial/ecuatorial o axial/axial.

20



isómero β

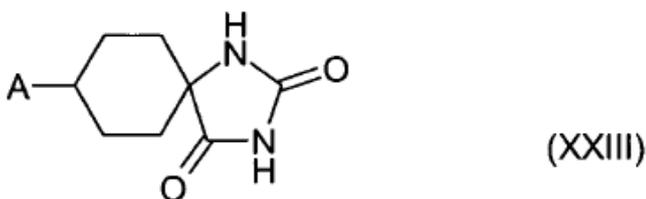


Ejemplo: isómero α

Ejemplo:

(L. Munday, J. Chem. Soc. 4372 (1961)).

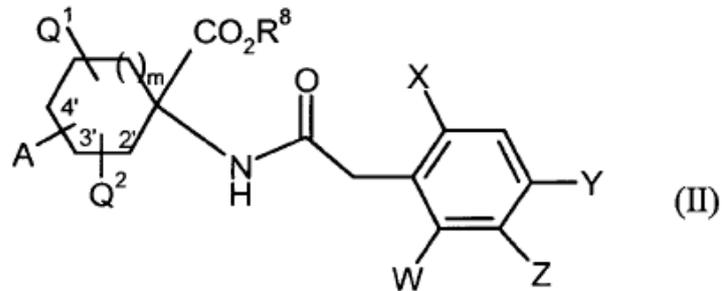
Los compuestos de fórmula (XIX) se obtienen, por ejemplo, mediante reacción de compuestos de fórmula (XXIII)



25

en la que A tiene los significados anteriormente dados. Los compuestos de fórmula (XXIII) son parcialmente nuevos y se pueden preparar según procedimientos conocidos en las publicaciones citadas al comienzo.

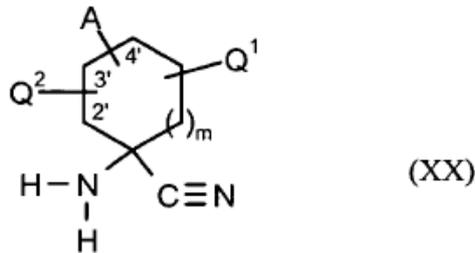
Además se pueden preparar las sustancias de partida de fórmula (II) usadas en el procedimiento (A) anterior



en la que

A, Q¹, Q², m, W, X, Y, Z y R⁸ tienen los significados dados anteriormente,

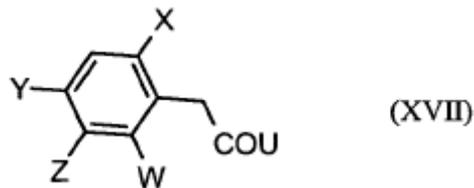
5 si se hacen reaccionar nitrilos de ácido 1-amino-ciclohexano-carboxílico de fórmula (XX)



en la que

A, m, Q¹ y Q² tienen los significados dados anteriormente,

con derivados de ácido fenilacético sustituidos de fórmula (XVII)

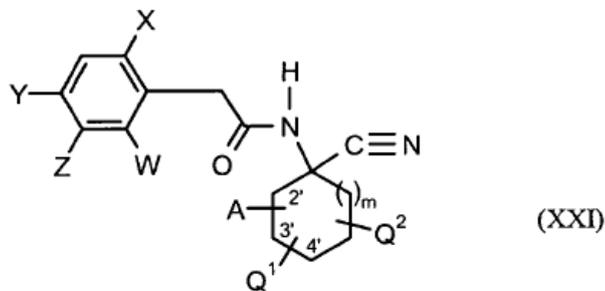


10

en la que

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

dando compuestos de fórmula (XXI)



15 en la que

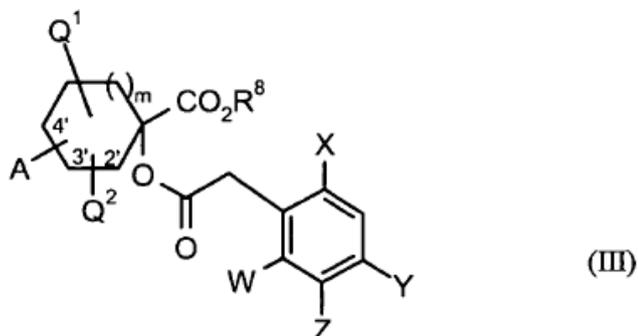
A, m, Q¹, Q², W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente,

y estos se someten a continuación a una alcoholisis ácida.

Los compuestos de fórmula (XXI) son igualmente nuevos. Los compuestos de fórmula (XX) son parcialmente nuevos

y se pueden preparar, por ejemplo, como se describe en el documento EP-A-595130.

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

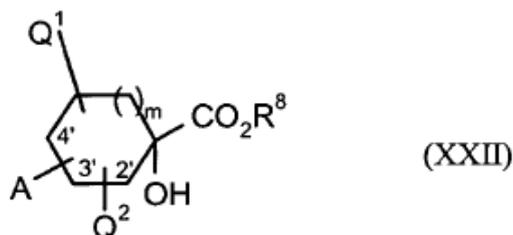


5 en la que

A, m, Q¹, Q², W, X, Y, Z y R⁸ tienen los significados dados anteriormente son nuevos.

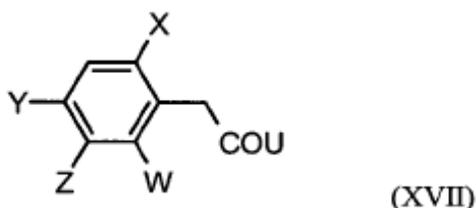
Estos se pueden preparar de forma sencilla según procedimientos en principio conocidos.

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



en la que

A, m, Q¹, Q² y R⁸ tienen los significados dados anteriormente, con derivados de ácido fenilacético sustituidos de fórmula (XVII)



15

en la que

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

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

20 Los ésteres de ácido 1-hidroxi-haloalcoxi-ciclohexil-carboxílico de fórmula (XXII) son nuevos. Estos se obtienen, por ejemplo, haciendo reaccionar nitrilos de ácido 1-hidroxi-haloalcoxi-ciclohexano-carboxílico en presencia de ácidos, por ejemplo, según Pinner con alcoholes. La cianhidrina se obtiene, por ejemplo, mediante reacción de haloalcoxi-ciclohexano-1-onas sustituidas con ácido cianhídrico (véase el documento WO 99/16748).

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

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

Los compuestos de fórmulas (XVII), (I-1-a') a (I-2-g') y (I-1-a'') a (I-2-g'') son además conocidos de las solicitudes de patentes citadas al comienzo y/o se pueden preparar según procedimientos ahí indicados.

- 5 El procedimiento (A) se caracteriza porque se someten a una condensación intramolecular compuestos de fórmula (II), en la que A, Q¹, Q², m, W, X, Y, Z y R⁸ tienen los significados dados anteriormente, en presencia de un diluyente y en presencia de una base.

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

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

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

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

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

- 30 El procedimiento (B) se caracteriza porque se condensan intramolecularmente compuestos de fórmula (II), en la que A, Q¹, Q², m, W, X, Y, Z y R⁸ tienen los significados dados anteriormente, en presencia de un diluyente y en presencia de una base.

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

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

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

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

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

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

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

60

5 Como aceptores de ácidos se tienen en cuenta en la reacción según el procedimiento (C_a) de acuerdo con la invención todos los aceptores de ácidos habituales. Preferiblemente son de utilidad aminas terciarias, como trietilamina, piridina, diazabicyclooctano (DABCO), diazabicycloundeceno (DBU), diazabicyclononas (DBN), base de Hünig y N,N-dimetil-anilina, además de óxidos de metales alcalinotérreos, como óxido de magnesio y de calcio, además de carbonatos de metal alcalino y alcalinotérreo, como carbonato de sodio, carbonato de potasio y carbonato de calcio así como hidróxidos alcalinos como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

La temperatura de reacción puede variar en el procedimiento (C_a) de acuerdo con la invención dentro de un amplio intervalo. En general se trabaja a temperaturas entre -20°C y $+150^\circ\text{C}$, preferiblemente entre 0°C y 100°C .

10 En la realización del procedimiento (C_a) de acuerdo con la invención se usan las sustancias de partida de fórmula (I-1-a) a (I-2-a) y el halogenuro de ácido carboxílico de fórmula (IV) en general respectivamente en cantidades aproximadamente equivalentes. Sin embargo también es posible usar el halogenuro de ácido carboxílico en un gran exceso (de hasta 5 mol). El procesamiento se realiza según procedimientos habituales.

15 El procedimiento (C_β) se caracteriza porque se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) respectivamente con anhídridos de ácido carboxílico de fórmula (V) dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aceptor de ácido.

Como diluyentes se pueden usar en el procedimiento (C_β) de acuerdo con la invención preferiblemente aquellos diluyentes que se tienen en cuenta en el uso de halogenuros de ácido. Adicionalmente puede servir también un anhídrido de ácido carboxílico usado en exceso al mismo tiempo como diluyente.

20 Como aceptores de ácidos dado el caso añadidos se tienen en cuenta en el procedimiento (C_β) preferiblemente aquellos aceptores de ácidos que también se tienen en cuenta preferiblemente en el uso de halogenuros de ácido.

La temperatura de reacción puede variar en el procedimiento (C_β) de acuerdo con la invención dentro de un amplio intervalo. En general se trabaja a temperaturas entre -20°C y $+150^\circ\text{C}$, preferiblemente entre 0°C y 100°C .

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

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

30 El procedimiento (D) se caracteriza porque se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) respectivamente con ésteres de ácido clorofórmico o tioletéres de ácido clorofórmico de fórmula (VI) dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aceptor de ácido.

35 Como aceptores de ácidos se tienen en cuenta en el procedimiento (D) de acuerdo con la invención todos los aceptores de ácido habituales. Preferiblemente son de utilidad aminas terciarias como trietilamina, piridina, DABCO, DBU, DBA, base de Hünig y N,N-dimetil-anilina, además de óxidos de metal alcalinotérreo como óxido de magnesio y de calcio, además de carbonatos de metal alcalino y alcalinotérreo, como carbonato de sodio, carbonato de potasio y carbonato de calcio así como hidróxidos alcalinos, como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

40 Como diluyentes se pueden usar en el procedimiento (D) de acuerdo con la invención todos los disolventes inertes frente a ésteres de ácido clorofórmico o tioletéres de ácido clorofórmico. Preferiblemente son de utilidad hidrocarburos como bencina, benceno, tolueno, xileno y tetralina, además de hidrocarburos halogenados, como cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno y o-diclorobenceno, además de cetonas, como acetona y metilisopropilcetona, además de éteres como dietiléter, tetrahidrofurano y dioxano, además de ésteres de ácido carboxílico, como acetato de etilo, además de nitrilos como acetonitrilo y también disolventes fuertemente polares, como dimetilformamida, dimetilsulfóxido y sulfolano.

45 La temperatura de reacción puede variar en la realización del procedimiento (D) de acuerdo con la invención dentro de un amplio intervalo. La temperatura de reacción se encuentra en general entre -20°C y $+100^\circ\text{C}$, preferiblemente entre 0°C y 50°C .

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

50 En la realización del procedimiento (D) de acuerdo con la invención se usan las sustancias de partida de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) y los ésteres de ácido clorofórmico o tioletéres de ácido clorofórmico de fórmula (VI) correspondientes en general en cantidades aproximadamente equivalentes. Sin embargo también es posible usar uno u otro componente en un gran exceso (de hasta 2 mol). El procesamiento se realiza según procedimientos habituales. En general se procede de modo que se separan las sales precipitadas y se concentra la mezcla de reacción que queda mediante eliminación del disolvente.

55 El procedimiento (E) de acuerdo con la invención se caracteriza porque se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) respectivamente con compuestos de fórmula (VII) en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aceptor de ácido.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Se trabaja preferiblemente a presión normal.

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

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

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

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

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

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

Para la realización del procedimiento (J α) y (J β) de acuerdo con la invención son adecuados complejos de paladio (0) como catalizadores. Se prefiere, por ejemplo, tetraquis(trifenilfosfin)paladio. Dado el caso se pueden usar también compuestos de paladio (II), por ejemplo, PdCl₂, Pd(OAC)₂. En el uso de compuestos de paladio (II) se usan en general fosfinas como formadores de complejo como, por ejemplo, triciclohexilfosfina.

- 30 Como aceptores de ácido para la realización del procedimiento (J α) y (J β) de acuerdo con la invención se tienen en cuenta bases inorgánicas y orgánicas. A estas pertenecen preferiblemente hidróxidos, acetatos, carbonatos o hidrogenocarbonatos de metales alcalinotérreos o de metales alcalinos como, por ejemplo, hidróxido de sodio, potasio, bario o amonio, acetato de sodio, potasio, calcio o amonio, carbonato de sodio, potasio, cesio o amonio, hidrogenocarbonato de sodio o de potasio, fluoruros alcalinos como, por ejemplo, fluoruro de cesio, fosfatos alcalinos como, por ejemplo, dihidrogenofosfato de potasio, fosfato de potasio así como aminas terciarias como trimetilamina, trietilamina, tributilamina, N,N-dimetilanilina, N,N-dimetilbencilamina, piridina, N-metilpiperidina, N-metilmorfolina, N,N-dimetilaminopiridina, diazabicyclooctano (DABCO), diazabicyclononeno (DBN) o diazabicycloundeceno (DBU).

- 40 Como diluyentes para la realización del procedimiento (J α) y (J β) de acuerdo con la invención se tienen en cuenta agua, disolventes orgánicos y mezclas discrecionales de estos. A modo de ejemplo son de mencionar: hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos como, por ejemplo, éter de petróleo, hexano, heptano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno, xileno o dicalina; hidrocarburos halogenados como, por ejemplo, clorobenceno, diclorobenceno, cloruro de metileno, cloroformo, tetraclorometano, dicloro-, tricloroetano o tetracloroetileno; éteres como dietil-, diisopropil-, metil-t-butil-, metil-t-amiléter, dioxano, tetrahidrofureno, 1,2-dietoxietano, 1,2-dietoxietano, dietilenglicoldimetiléter o anisol; alcoholes como metanol, etanol, n- o i-propanol, n-, iso-, sec- o terc-butanol, etanodiol, propano-1,2-diol, etoxietanol, metoxietanol, dietilenglicolmonometiléter, dietilglicolmonometiléter; agua.

- 45 La temperatura de reacción puede variar en el procedimiento (J α) y (J β) de acuerdo con la invención dentro de un amplio intervalo. Se trabaja en general a temperaturas entre 0° C y +140° C, preferiblemente entre 50° C y +100° C.

- 50 En la realización del procedimiento (J α) y (J β) de acuerdo con la invención se usan los ácidos borónicos de fórmulas (XV α) y (XV β), en la que Y y Z tienen el significado dado anteriormente y compuestos de fórmulas (I-1-a') a (I-2-g'), en las que A, D, G, Q¹, Q², m, W, X, Y y Z' o (I-1-a'') a (I-2-g''), en las que A, D, G, Q¹, Q², m, W, X, Z e Y' tienen el significado dado anteriormente, en la relación molar de 1:1 a 3:1, preferiblemente de 1:1 a 2:1. Del catalizador se incorpora en general de 0,005 a 0,5 mol, preferiblemente de 0,01 mol a 0,1 mol por mol de los compuestos de fórmulas (I-1-a') a (I-2-g') o (I-1-a'') a (I-2-g''). La base se usa en general en un exceso. El procesamiento se realiza según procedimientos habituales.

- 55 Los principios activos de acuerdo con la invención son adecuados por su buena tolerancia en plantas, toxicidad favorable en mamíferos y buena tolerancia ambiental para la protección de plantas y órganos de plantas, para aumentar los rendimientos de cosecha, mejorar la calidad de los productos de cosecha y para combatir plagas animales, especialmente insectos, arácnidos, helmintos, nematodos y moluscos, que aparecen en agricultura, en horticultura, en cría de animales, en bosques, en jardines e instalaciones de tiempo libre, en la protección de existencias y materiales, así como en el sector de la higiene. Se pueden usar preferiblemente como plaguicidas. Son eficaces contra los tipos de

- 60

sensibilidad normal y resistentes, así como contra todos o algunos de los estados de desarrollo. Pertenecen a las plagas anteriormente citadas:

Del orden de los anopluros (*Phthiraptera*), por ejemplo, *Damalinea* spp., *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp., *Trichodectes* spp.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Además se pueden combatir protozoos como *Eimeria*.

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

- Del orden de los homópteros, por ejemplo, *Acyrtosiphon* 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 helichrysi*, *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*, *Coccoxymytilus halli*, *Coccus* spp., *Cryptomyzus ribis*, *Daibulus* spp., *Dialeurodes* spp., *Diaphorina* spp., *Diaspis* spp., *Doralis* spp., *Drosicha* spp., *Dysaphis* spp., *Dysmicoccus* spp., *Empoasca* spp., *Eriosoma* spp., *Erythroneura* spp., *Euscelis bilobatus*, *Geococcus coffeae*, *Homalodisca coagulata*, *Hyalopterus arundinis*, *Icerya* spp., *Idiocerus* spp., *Idioscopus* spp., *Laodelphax striatellus*, *Lecanium* spp., *Lepidosaphes* spp., *Lipaphis erysimi*, *Macrosiphum* spp., *Mahanarva fimbriolata*, *Melanaphis sacchari*, *Metcalfeella* 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.,
- 60

- 5 *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*, *Selenaspis articulatus*, *Sogata* spp., *Sogatella furcifera*, *Sogatodes* spp., *Stictocephala festina*, *Tenalaphara malayensis*, *Tinocallis caryaefoliae*, *Tomaspis* spp., *Toxoptera* spp., *Trialeurodes vaporariorum*, *Trioza* spp., *Typhlocyba* spp., *Unaspis* spp., *Viteus vitifolii*.
- Del orden de los himenópteros, por ejemplo, *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.
- Del orden de los isópodos, por ejemplo, *Armadillidium vulgare*, *Oniscus asellus*, *Porcellio scaber*.
- 10 Del orden de los isópteros, por ejemplo, *Reticulitermes* spp., *Odontotermes* spp.
- Del orden de los lepidópteros, por ejemplo, *Acronicta major*, *Aedia leucomelas*, *Agrotis* spp., *Alabama argillacea*, *Anticarsia* spp., *Barathra brassicae*, *Bucculatrix thurberiella*, *Bupalus piniarius*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Carpocapsa pomonella*, *Cheimatobia brumata*, *Chilo* spp., *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Cnaphalocerus* spp., *Earias insulana*, *Ephestia kuehniella*, *Euproctis chrysothorax*, *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Galleria mellonella*, *Helicoverpa* spp., *Heliothis* spp., *Hofmannophila pseudospretella*, *Homona magnanima*, *Hyponomeuta padella*, *Laphygma* spp., *Lithocolletis blancardella*, *Lithophane antennata*, *Loxagrotis albicosta*, *Lymantria* spp., *Malacosoma neustria*, *Mamestra brassicae*, *Mocis repanda*, *Mythimna separata*, *Oria* spp., *Oulema oryzae*, *Panolis flammea*, *Pectinophora gossypiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Pieris* spp., *Plutella xylostella*, *Prodenia* spp., *Pseudaletia* spp., *Pseudoplusia includens*, *Pyrausta nubilalis*, *Spodoptera* spp., *Thermesia gemmatalis*, *Tinea pellionella*, *Tineola bisselliella*, *Tortrix viridana*, *Trichoplusia* spp.
- 15
- 20 Del orden de los ortópteros, por ejemplo, *Acheta domesticus*, *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Gryllotalpa* spp., *Leucophaea maderae*, *Locusta* spp., *Melanoplus* spp., *Periplaneta americana*, *Schistocerca gregaria*.
- Del orden de los sifonápteros, por ejemplo, *Ceratophyllus* spp., *Xenopsylla cheopis*.
- Del orden de los sínfilos, por ejemplo, *Scutigera* spp.
- 25 Del orden de los tisanópteros, por ejemplo, *Baliothrips biformis*, *Enneothrips flavens*, *Frankliniella* spp., *Heliethrips* spp., *Hercinothrips femoralis*, *Kakothrips* spp., *Rhipiphorothrips cruentatus*, *Scirtothrips* spp., *Taeniothrips cardamoni*, *Thrips* spp.
- Del orden de los tisanuros, por ejemplo, *Lepisma saccharina*.
- 30 A los nematodos parásitos de plantas pertenecen, por ejemplo, *Anguina* spp., *Aphelenchoides* spp., *Belonoaimus* spp., *Bursaphelenchus* spp., *Ditylenchus dipsaci*, *Globodera* spp., *Heliocotylenchus* spp., *Heterodera* spp., *Longidorus* spp., *Meloidogyne* spp., *Pratylenchus* spp., *Radopholus similis*, *Rotylenchus* spp., *Trichodorus* spp., *Tylenchorhynchus* spp., *Tylenchulus* spp., *Tylenchulus semipenetrans*, *Xiphinema* spp.
- 35 Los compuestos de acuerdo con la invención se pueden usar dado el caso en concentraciones o cantidades de aplicación determinadas también como herbicidas, protectores, reguladores del crecimiento o agentes para mejorar las propiedades de las plantas, o como microbicidas, por ejemplo, como fungicidas, antimicrobianos, bactericidas, viricidas (incluyendo agentes contra viroides) o como agentes contra MLO (organismo similar a micoplasma) y RLO (organismo similar a Rickettsia). Pueden usarse dado el caso también como productos intermedios o iniciales para la síntesis de otros principios activos.
- 40 De acuerdo con la invención, se pueden tratar todas las plantas y partes de planta. Por plantas se entiende, a este respecto, todas las plantas y poblaciones de plantas, como plantas silvestres deseadas y no deseadas o plantas de cultivo (incluyendo plantas de cultivo de aparición natural). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que pueden obtenerse mediante procedimientos de crianza y optimización convencionales o mediante procedimientos biotecnológicos y de ingeniería genética o combinaciones de estos procedimientos, incluyendo las plantas transgénicas e incluyendo las variedades de plantas protegibles por el derecho de protección de variedades o las variedades de plantas no protegibles. Por partes de planta debe entenderse todas las partes y órganos de la planta aéreos y subterráneos, como brote, hoja, flor y raíz, citándose por ejemplo hojas, acículas, tallos, troncos, flores, cuerpos fructíferos, frutos y semillas, así como raíces, tubérculos y rizomas. Pertenecen a las partes de planta también productos de cosecha así como material de reproducción vegetativa y generativa, por ejemplo esquejes, tubérculos, rizomas, acodos y semillas.
- 45
- 50 El tratamiento de acuerdo con la invención de plantas y partes de planta con los principios activos se realiza directamente o mediante acción sobre su entorno, espacio vital o espacio de almacenamiento según los procedimientos de tratamiento habituales, por ejemplo, mediante inmersión, pulverización, vaporización, nebulización, dispersión, extensión, inyección y en material reproductivo, especialmente en semillas, además mediante recubrimientos de una o varias capas.
- 55 Los principios activos se pueden transformar en formulaciones habituales como soluciones, emulsiones, polvos humectables para suspensiones basadas en agua y aceite, polvos, productos en polvo para espolvoreo, pastas, polvos solubles, gránulos solubles, gránulos de dispersión, concentrados de suspensión-emulsión, sustancias naturales impregnadas con principio activo, sustancias sintéticas impregnadas con principio activo, fertilizantes, así como microencapsulaciones de sustancias poliméricas.
- 60 Estas formulaciones se preparan de modo conocido, por ejemplo, mediante mezclado de los principios activos con extensores, como disolventes líquidos y/o vehículos sólidos, dado el caso usando agentes tensioactivos, como agentes emulsionantes y/o agentes dispersantes y/o agentes espumantes. La preparación de formulaciones se

realiza bien en equipos adecuados o también antes o durante el uso.

Como coadyuvantes pueden ser de uso aquellas sustancias que son adecuadas para conferir al propio agente y/o a preparaciones derivadas de este (por ejemplo, líquidos de pulverización, desinfectantes de semillas) propiedades especiales, como determinadas propiedades técnicas y/o también propiedades biológicas especiales. Como coadyuvantes típicos se tienen en cuenta: extensores, disolventes y vehículos.

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

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

Se tienen en cuenta como vehículos sólidos:

por ejemplo, sales de amonio y polvos minerales naturales como caolín, arcilla, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas y polvos minerales sintéticos como sílice de alta dispersión, óxido y silicatos de aluminio; como vehículos sólidos para gránulos se tienen en cuenta: por ejemplo, rocas naturales rotas y fraccionadas como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita, así como gránulos sintéticos de polvos inorgánicos y orgánicos, así como gránulos de material orgánico como papel, serrín, cáscaras de coco, mazorcas de maíz y tallos de tabaco; como agentes emulsionantes y/o espumantes se tienen en cuenta: por ejemplo, agentes emulsionantes no ionogénicos y aniónicos como éster de ácido graso y polioxietileno, éteres de alcohol graso y polioxietileno, por ejemplo, alquilaril-polglicoléteres, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, arilsulfonatos, así como hidrolizados de albúmina; como agentes de dispersión se tienen en cuenta sustancias no iónicas y/o iónicas, por ejemplo, de las clases de alcohol-POE- y/o POP-éteres, ésteres de ácido y/o de POP- POE, alquil-aril- y/o POP-POE-éteres, aductos grasos y/o de POP- POE, derivados de POE- y/o POP-poliol, aductos de POE- y/o POP-sorbitán o azúcar, sulfatos, sulfonatos y fosfatos de alquilo o arilo o los aductos de PO-éter correspondientes. Además de oligo- o polímeros adecuados, por ejemplo partiendo de monómeros vinílicos, de ácido acrílico, de EO y/o PO sólo o en combinación con, por ejemplo, (poli)-alcoholes o (poli)-aminas. Además pueden ser de uso lignina y sus derivados de ácido sulfónico, celulosas simples y modificadas, ácidos sulfónicos aromáticos y/o alifáticos así como sus aductos con formaldehído.

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

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

Otros aditivos pueden ser sustancias aromáticas, aceites minerales o vegetales dado el caso modificados, ceras y sustancias nutritivas (también oligonutrientes), como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y cinc.

Además pueden estar contenidos estabilizadores como estabilizadores frente al frío, conservantes, agentes anti-oxidación, agentes fotoprotectores u otros agentes que mejoran la estabilidad química y/o física.

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

El principio activo de acuerdo con la invención puede presentarse en sus formulaciones comerciales, así como en las formas de aplicación preparadas a partir de estas formulaciones, mezclado con otros principios activos como insecticidas, atractores, esterilizadores, bactericidas, acaricidas, nematocidas, fungicidas, sustancias reguladoras del crecimiento, herbicidas, protectores, fertilizantes o productos semioquímicos.

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

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

Los principios activos de acuerdo con la invención se pueden presentar además en el uso como insecticidas en sus formulaciones comerciales, así como en las formas de aplicación preparadas a partir de estas formulaciones, en mezclas con sustancias inhibitorias que reducen la degradación del principio activo después de la aplicación en el entorno de las plantas, sobre la superficie de las partes de la planta o en los tejidos de la planta.

El contenido de principio activo de las formas de aplicación preparadas a partir de las formulaciones comerciales

puede variar en amplios intervalos. La concentración de principio activo de las formas de aplicación puede encontrarse en 0,00000001 hasta 95 % en peso de principio activo, preferiblemente entre 0,00001 y 1 % en peso.

La aplicación se efectúa de uno de los modos habituales adaptados a las formas de aplicación.

5 Como ya se ha citado anteriormente, pueden tratarse de acuerdo con la invención todas las plantas y sus partes. En una forma de realización preferida, se tratan tipos de plantas y variedades de plantas de origen silvestre u obtenidas mediante procedimientos de cultivo biológico convencional, como cruzamiento o fusión de protoplastos, así como sus partes. En una forma de realización preferida adicional, se tratan plantas transgénicas y variedades de plantas que se han obtenido mediante procedimientos de tecnología genética eventualmente en combinación con procedimientos convencionales (organismos modificados genéticamente) y sus partes. Los términos "partes" o
10 "partes de plantas" se aclararon anteriormente.

De forma especialmente preferida, se tratan plantas de acuerdo con la invención de las variedades de plantas respectivamente comerciales o que se encuentran en uso. Por variedades de plantas, se entiende plantas con nuevas propiedades ("rasgos"), que se crían tanto mediante cultivo convencional, mediante mutagénesis o mediante técnicas de ADN recombinante. Éstas pueden ser variedades, biotipos y genotipos.

15 Según el tipo de planta o variedad de planta, su hábitat y condiciones de crecimiento (suelo, clima, periodo vegetativo, alimentación), pueden aparecer también efectos superaditivos ("sinérgicos") mediante el tratamiento de acuerdo con la invención. Así, son posibles, por ejemplo, cantidades de aplicación reducidas y/o ampliaciones del espectro de acción y/o un reforzamiento del efecto de las sustancias y agentes de acuerdo con la invención, mejor crecimiento de plantas, mayor tolerancia frente a altas o bajas temperaturas, mayor tolerancia a sequía o frente al
20 contenido de agua o sales del suelo, mayor rendimiento de floración, 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 de cosecha, que superan los efectos que realmente se esperan.

Pertencen a las plantas o variedades de plantas transgénicas preferidas de acuerdo con la invención para tratar (obtenidas por ingeniería genética) todas las plantas que mediante la modificación por ingeniería genética han obtenido material genético que confiere a estas plantas propiedades valiosas especialmente ventajosas ("rasgos"). Son ejemplos de dichas propiedades mejor crecimiento de planta, tolerancia elevada frente a temperaturas altas o bajas, tolerancia aumentada frente a sequedad o frente al contenido de sal de agua o 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 de cosecha. Son ejemplos adicionales y especialmente destacados de dichas propiedades una
30 defensa elevada de las plantas frente a parásitos animales y microbianos, como frente a insectos, ácaros, hongos fitopatógenos, bacterias y/o virus, así como una tolerancia elevada de las plantas frente a determinados principios activos herbicidas. Como ejemplos de plantas transgénicas, se citan las plantas de cultivo importantes como cereales (trigo, arroz), maíz, soja, patata, remolacha, tomate, guisante y otras variedades de verduras, algodón, tabaco, colza, así como plantas frutales (con los frutos manzana, pera, frutos cítricos y uvas), siendo especialmente destacadas maíz, soja, patata, algodón, tabaco y colza. Como propiedades ("rasgos"), se destacan especialmente la defensa elevada de las plantas frente a insectos, arácnidos, nematodos y caracoles, especialmente por aquellas toxinas generadas en las plantas mediante el material genético de *Bacillus thuringiensis* (por ejemplo, mediante los genes CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c, Cry2Ab, Cry3Bb y CryIF, así como sus combinaciones) (en adelante, "plantas Bt"). Como propiedades ("rasgos"), se destacan también especialmente la
40 defensa elevada de las plantas frente a hongos, bacterias y virus mediante resistencia sistémica adquirida (SAR), sistemina, fitoalexinas, desencadenantes, así como genes de resistencia y las correspondientes proteínas y toxinas expresadas. Como propiedades ("rasgos"), se destacan especialmente también la tolerancia elevada de las plantas frente a determinados principios activos herbicidas, por ejemplo, imidazolinonas, sulfonilureas, glifosato o fosfotricina (por ejemplo, gen "PAT"). Los genes que confieren las propiedades respectivamente deseadas ("rasgos") pueden aparecer también en combinaciones entre sí en las plantas transgénicas. Como ejemplos de "plantas Bt", se citan variedades de maíz, variedades de algodón, variedades de soja y variedades de patata, que se comercializan con las referencias comerciales YIELD GARD® (por ejemplo, maíz, algodón, soja), KnockOut® (por
50 ejemplo maíz), StarLink® (por ejemplo maíz), Bollgard® (algodón), NucoIn® (algodón) y NewLeaf® (patata). Como ejemplos de plantas tolerantes a herbicida, se citan variedades de maíz, variedades de algodón y variedades de soja que se comercializan con las referencias comerciales Roundup Ready® (tolerancia frente a glifosato, por ejemplo, maíz, algodón, soja), Liberty Link® (tolerancia frente a fosfotricina, por ejemplo, colza), IML® (tolerancia frente a imidazolinonas) y STS® (tolerancia frente a sulfonilureas, por ejemplo, maíz). Como plantas resistentes a herbicida (criadas convencionalmente con tolerancia a herbicida), se citan también las variedades comercializadas con la referencia Clearfield® (por ejemplo, maíz). Por supuesto, estas indicaciones son válidas también para las variedades de plantas desarrolladas en el futuro o presentes en el mercado futuro con estas u otras propiedades genéticas ("rasgos") desarrolladas en el futuro.

60 Las plantas citadas se pueden tratar de forma especialmente ventajosa de acuerdo con la invención con los compuestos de fórmula I general o las mezclas de principios activos de acuerdo con la invención. Los intervalos preferidos dados anteriormente en los principios activos o mezclas son también válidos para el tratamiento de estas plantas. Se destaca especialmente el tratamiento de plantas con las composiciones o mezclas citadas especialmente en el presente texto.

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

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

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

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

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

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

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

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

20 Del orden de los actinédidos (*Prostigmata*) y acarídidos (*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.*

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

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

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

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

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

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

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

50 termitas como *Kaloterme flavicollis*, *Cryptotermes brevis*, *Heterotermes indicola*, *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes santonensis*, *Reticulitermes lucifugus*, *Mastotermes darwiniensis*, *Zootermopsis nevadensis*, *Coptotermes formosanus*;

lepismas como *Lepisma saccharina*.

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

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

En lo que respecta a asociados de mezcla adicionales posibles se remite a los insecticidas y fungicidas citados anteriormente.

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

Además se pueden usar los compuestos de acuerdo con la invención solos o en combinaciones con otros principios activos como agentes anti-incrustación.

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

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

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

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

20 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 ciguentomos, por ejemplo, *Ctenolepisma spp.*, *Lepisma saccharina*, *Lepismodes inquilinus*.

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

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

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

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

35 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*.

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

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

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

45 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*.

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

La aplicación se realiza en aerosoles, pulverizadores sin presión, por ejemplo, pulverizadores de bombeo y

atomización, nebulizadores automáticos, nebulizadores, espumas, geles, productos de vaporización con placas vaporizadoras de celulosa o plástico, vaporizadores de líquido, vaporizadores de gel y membrana, vaporizadores propulsores, sistemas de vaporización sin energía o pasivos, papeles antipolillas, saquitos antipolillas y geles antipolillas, en forma de gránulos o polvos, en cebos dispersados o trampas con cebo.

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

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

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

15

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

20 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.*

20

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

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

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

30

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

35

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

40

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

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

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

50

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

60

por ejemplo: lejías sulfíticas de lignina de desecho y metilcelulosa.

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

- 5 Se pueden usar colorantes como pigmentos inorgánicos, por ejemplo, óxido de hierro, óxido de titanio, azul de prusia y colorantes orgánicos como colorantes de alizarina, azo y ftalocianina metálica, y oligonutrientes como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y cinc.

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

- 10 Los principios activos de acuerdo con la invención pueden usarse también, como tales o en sus formulaciones, mezclados con herbicidas conocidos y/o con sustancias que mejoran la tolerancia de las plantas de cultivo ("protectores") para combatir las malas hierbas, siendo posibles formulaciones preparadas o mezclas en tanque. Son posibles también pues mezclas con herbicidas que contienen uno o varios herbicidas conocidos y un protector.

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

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

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

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

- 30 El efecto ventajoso de la tolerancia en plantas de cultivo de las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención es especialmente muy pronunciado a determinadas relaciones de concentración. Sin embargo, las relaciones en peso de principio activo en las combinaciones de principios activos pueden variar en intervalos relativamente grandes. En general, corresponden a 1 parte en peso de principio activo de fórmula (I) de 0,001 a 1000 partes en peso, preferiblemente 0,01 a 100 partes en peso, de forma especialmente preferida 0,05 a 20 partes en peso de uno de los compuestos de mejora de la tolerancia en plantas de cultivo (antídotos/protectores) citados anteriormente en (b').

- 35 Las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención se aplican en general en forma de formulaciones preparadas. Sin embargo, los principios activos contenidos en las combinaciones de principios activos pueden mezclarse también en formulaciones individuales en la aplicación, es decir, aplicarse en forma de mezclas en tanque.

- 40 Para determinados fines de aplicación, especialmente en el procedimiento post-emergencia, puede ser ventajoso además incorporar a las formulaciones como aditivos adicionales aceites minerales o vegetales tolerables para plantas (por ejemplo, el preparado comercial "Rako Binol") o sales de amonio como, por ejemplo, sulfato de amonio o rodanuro de amonio.

Las nuevas combinaciones de principios activos pueden emplearse como tales, en forma de sus formulaciones o de las formas de aplicación preparadas mediante dilución adicional a partir de las mismas, como soluciones, suspensiones, emulsiones, polvos, pastas y gránulos listos para usar. La aplicación ocurre de modo habitual, por ejemplo, mediante vertido, pulverización, atomización, espolvoreo o dispersión.

- 45 Las cantidades de aplicación de las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención pueden variar en un intervalo conocido; dependen, entre otras cosas, del tiempo y de factores del suelo. En general, las cantidades de aplicación se encuentran entre 0,001 y 5 kg por ha, preferiblemente entre 0,005 y 2 kg por ha, de forma especialmente preferida entre 0,01 y 0,5 kg por ha.

- 50 Las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención se pueden aplicar en pre- y post-emergencia de las plantas, por tanto en procedimientos pre- y post-emergencia.

Los protectores que se van a usar de acuerdo con la invención se pueden usar según sus propiedades para el pretratamiento de la semilla de la planta de cultivo (desinfección de semilla) o antes de incorporar la semilla en el surco de semilla, o emplearse separadamente antes del herbicida o emplearse junto con el herbicida antes o después de la emergencia de las plantas.

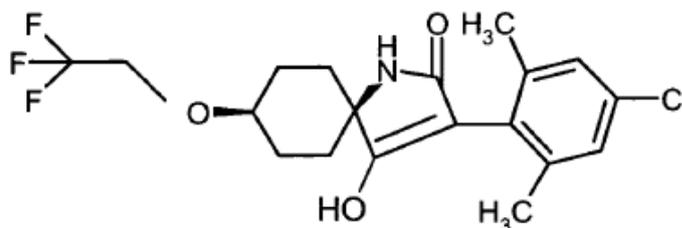
- 55 Como ejemplos de plantas, se citan las plantas de cultivo importantes, como cereales (trigo, cebada, arroz), maíz, soja, patata, algodón, colza, nabo, caña de azúcar, así como plantas frutales (con las frutas manzana, peras, frutas cítricas y uvas de vino), destacando especialmente cereales, maíz, soja, patata, algodón y colza.

El término "principios activos" incluye siempre también las combinaciones de principios activos aquí citadas.

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

Ejemplos de preparación:

Ejemplo I-1-a-1

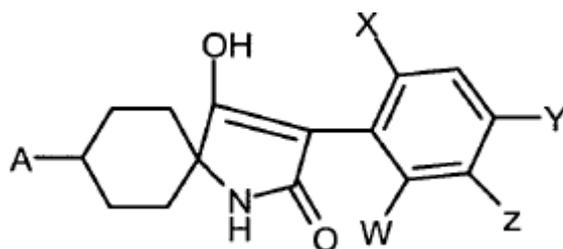


Isómero β

5 Se disponen en argon 2,98 g de terc-butolato de potasio al 95 % en 10 ml de dimetilacetamida. Se añaden gota a gota a 40 °C 4,4 g del compuesto según el ejemplo II-1 en 10 ml de dimetilacetamida. Se agita durante 4 horas a 40 °C. Después del final de la reacción (control por CCF) se agita en 400 ml de agua enfriada con hielo; se ajusta a pH 2 con HCl concentrado; se filtra con succión. Se realiza la purificación en cromatografía en columna en gel de sílice (cloruro de metileno/acetato de etilo 3:1).

10 Rendimiento: 1,4 g (34 % del valor teórico), p.f. 262 °C

De forma análoga al ejemplo (I-1-a-1) y según las indicaciones generales para la preparación se obtiene los siguientes compuestos de fórmula (I-1-a) con Q^1 y $Q^2 = H$ y $m = 1$.

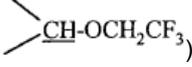


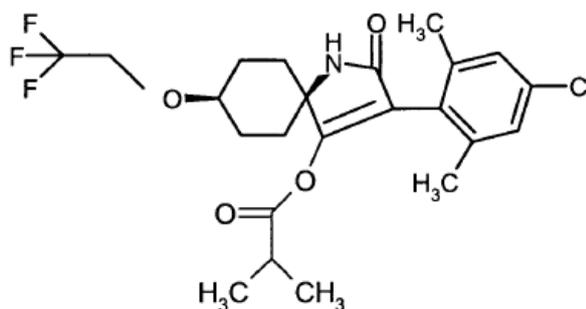
(I-1-a)

Ej. nº	W	X	Y	Z	A	P.f. °C	Isómero
I-1-a-2	C ₂ H ₅	Br	CH ₃	H	-O-CH ₂ -CF ₃	128	α : β 2 : 7
I-1-a-3	CH ₃	CH ₃	H	4-F-Ph	-O-CH ₂ -CF ₃	280	β
I-1-a-4	C ₂ H ₅	OCH ₃	Cl	H	-O-CH ₂ -CF ₃	189	α : β 1 : 2
I-1-a-5	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	-O-CH ₂ -CF ₃	203	α : β 5 : 9
I-1-a-6	CH ₃	CH ₃	H	4-F-Ph	-O-CH ₂ -CF ₃	260	α
I-1-a-7	C ₂ H ₅	Br	CH ₃	H	-O-CH ₂ -CF ₃	111	α
I-1-a-8	H	CH ₃	Cl	H	-O-CH ₂ -CF ₃	210	α : β Aprox. 1 : 9
I-1-a-9	CH ₃	CH ₃	Br	H	-O-CH ₂ -CF ₃	269	β
I-1-a-10	H	CH ₃	H	H	-O-CH ₂ -CF ₃	217	α : β Aprox. 1 : 7,5
I-1-a-11	H	CH ₃	H	CH ₃	-O-CH ₂ -CF ₃	212	β
I-1-a-12	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	H	-O-CH ₂ -CF ₃	174	β

(continuación)

I-1-a-13	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	-O-CH ₂ -CF ₃	176	B
I-1-a-14	C ₂ H ₅	O-C ₂ H ₅	Cl	H	-O-CH ₂ -CF ₃	169	β
I-1-a-15	C ₂ H ₅	O-C ₂ H ₅	Cl	H	-O-CH ₂ -CF ₃	106	α
I-1-a-16	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-O-CH ₂ -CF ₃	254	β
I-1-a-17	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-O-CH ₂ -CF ₃	243	α
I-1-a-18	H	Cl	H	4-Cl-Ph	-O-CH ₂ -CF ₃	247	α
I-1-a-19	H	Cl	H	4-Cl-Ph	-O-CH ₂ -CF ₃	226	β
I-1-a-20	H	Cl	H	4-F-Ph	-O-CH ₂ -CF ₃	247	α
I-1-a-21	H	Cl	H	4-F-Ph	-O-CH ₂ -CF ₃	> 300	β
I-1-a-22	CH ₃	OCH ₃	Cl	H	-O-CH ₂ -CF ₃	167	β
I-1-a-23	CH ₃	OCH ₃	Cl	H	-O-CH ₂ -CF ₃	Cera	α
I-1-a-24	CH ₃	CH ₃	H	4-Cl-Ph	-O-CH ₂ -CF ₃	273	α
I-1-a-25	CH ₃	CH ₃	H	4-Cl-Ph	-O-CH ₂ -CF ₃	288	β
I-1-a-26	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-O-CH ₂ -CF ₃	126	α
I-1-a-27	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-O-CH ₂ -CF ₃	220	β
I-1-a-28	CH ₃	CH ₃	Cl	H	-O-CH ₂ -CF ₂ -CF ₃	*	α
I-1-a-29	CH ₃	CH ₃	Cl	H	-O-CH ₂ -CF ₂ -CF ₃	202	β
I-1-a-30	CH ₃	CH ₃		H	-O-CH ₂ -CF ₃	281	β
I-1-a-31	H	CH ₃	H	4-F-Ph	-O-CH ₂ -CF ₃	140	α + β aprox. 1 : 2
I-1-a-32	H	CH ₃	H	CH ₃	-O-CH ₂ -CF ₂ -CF ₃	200	β

RMN ¹H (400 MHz, d₆-DMSO): δ = 1,21-1,24 (dm, 2H, CH₂), 2,08 (s, 6H, Ar-CH₃), 3,75 (zm, 1H , 4,05-4,12 (dt, 2H, OCH₂CF₃), 7,08 (s, 2H, Ar-H) ppm.

5 Ejemplo I-1-b-1

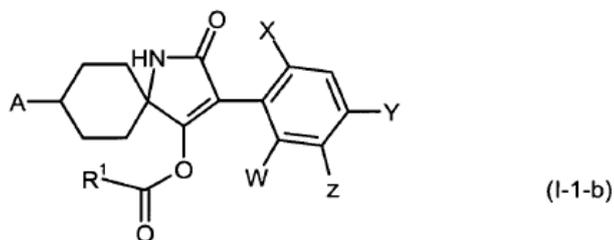
Isómero β

Se disponen en argon 0,4 g del compuesto según el ejemplo I-1-a-1 (0,001 mol) en 20 ml de acetato de etilo (sin agua) y 0,1 g de trietilamina (0,14 ml). Se cataliza con 10 mg de base de Steglich; se añaden gota a gota a 70 °C 0,11 g de cloruro de ácido isobutírico (0,001 mol) en 3 ml de acetato de etilo (sin agua). Se agita 1 hora a 70 °C. Tras concentrar se realiza la purificación por cromatografía en columna en gel de sílice (diclorometano:acetato de etilo = 10:1).

10

Rendimiento: 0,25 g (52 % del valor teórico), p.f. 219 °C

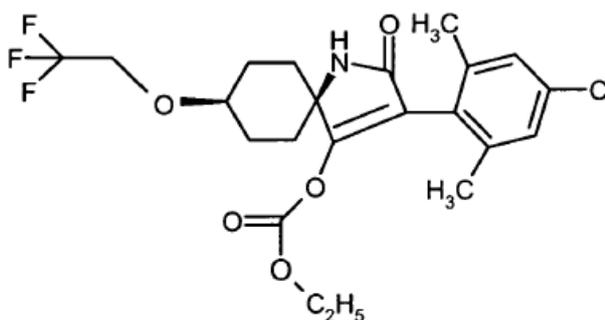
De forma análoga al ejemplo (I-1-b-1) y según las indicaciones generales para la preparación se obtienen los siguientes compuestos de fórmula (I-1-b) con Q¹ y Q² = H y m = 1.



Ej. nº	W	X	Y	Z	A	R ¹	P.f. °C	Isómero
I-1-b-2	CH ₃	CH ₃	H	4-F-Ph	O-CH ₂ -CF ₃	i-C ₃ H ₇	210	β
I-1-b-3	C ₂ H ₅	OCH ₃	Cl	H	O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	204-206	β

5

Ejemplo I-1-c-1



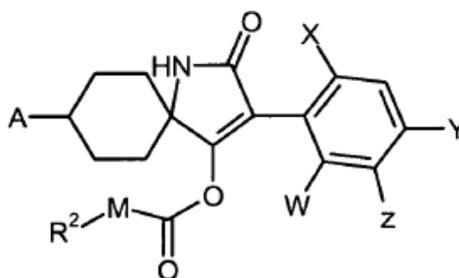
Se disponen en argón 0,4 g del compuesto según el ejemplo I-1-a-1 (0,001 mol) en 20 ml de cloruro de metileno (sin agua) y 0,1 g de trietilamina (0,14 ml). Se cataliza con 10 mg de base de Steglich; se añaden gota a gota a 20 °C 0,1 ml de éster etílico del ácido clorofórmico (0,001 mol) en 3 ml de cloruro de metileno (sin agua). Se agita durante 1 hora a 20 °C. Tras concentrar se realiza la purificación por cromatografía en columna en gel de sílice (diclorometano:acetato de etilo = 10:1).

10

Rendimiento: 0,3 g (62,6 % del valor teórico), p.f. 174 °C

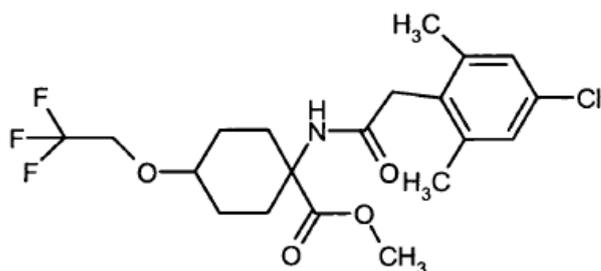
De forma análoga al ejemplo (I-1-c-1) y según las indicaciones generales para la preparación se obtiene los siguientes compuestos de fórmula (I-1-c) con Q¹ y Q² = H y m = 1.

15



Ej. nº	W	X	Y	Z	A	M	R ²	P.f. °C	Isómero
I-1-c-2	CH ₃	CH ₃	H	4-F-Ph	-O-CH ₂ -CF ₃	O	CH ₃	196	β
I-1-c-3	C ₂ H ₅	Br	CH ₃	H	-O-CH ₂ -CF ₃	O	C ₂ H ₅	204-206	β

Ejemplo II-1

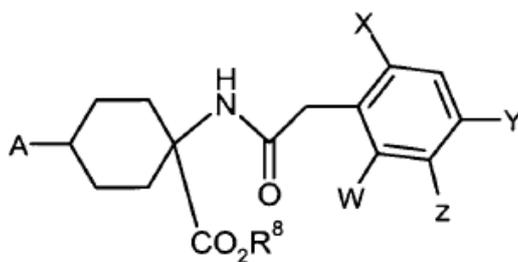
Isómero $\alpha + \beta$

5

Se disponen en argon 3,2 g del compuesto según ejemplo XVI-1 en 30 ml de acetato de etilo. Se añaden 11 ml de NaOH 1 N. Se añaden gota a gota a 0-5 °C en paralelo 10 ml de NaOH 1 N y 2,17 g de cloruro de ácido 4-cloro-2,6-dimetil-fenilacético en 10 ml de acetato de etilo. Se agita 1 hora. Se separa la fase acuosa y se extrae con cloruro de metileno. Se lavan las fases orgánicas reunidas con solución de NaHCO₃, se seca con sulfato de magnesio y se evapora en rotavapor. Se realiza la purificación en gel de sílice con sulfato de magnesio como eluyente.

Rendimiento: 4,5 g (80 % del valor teórico), p.f. 162 °C

De forma análoga al ejemplo (II-1) y según las indicaciones generales para la preparación se obtiene los siguientes compuestos de fórmula (II) con Q¹ y Q² = H y m = 1.



(II)

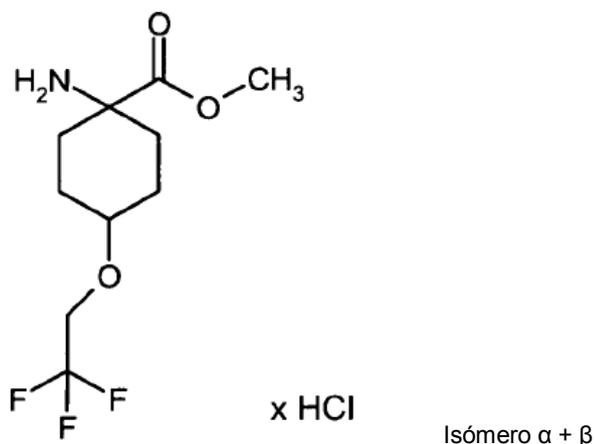
10

Ej. nº	W	X	Y	Z	A	R ^B	P.f. °C	Isómero
II-2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	160	$\alpha + \beta$ Mezcla
II-3	CH ₃	CH ₃	H	4-F-Ph	-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	139	$\alpha + \beta$ Mezcla
II-4	C ₂ H ₅	OCH ₃	Cl	H	-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	136	$\alpha + \beta$ Mezcla
II-5	C ₂ H ₅	Br	4-CH ₃	H	-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	138	$\alpha + \beta$ Mezcla
II-6	H	CH ₃	H	CH ₃	-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	151	$\alpha + \beta$ Mezcla
II-7	H	CH ₃	Cl	H	-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	155	$\alpha + \beta$ Mezcla
II-8	H	CH ₃	H	H	-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	130	$\alpha + \beta$ Mezcla
II-9	CH ₃	CH ₃	Br	H	-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	174	$\alpha + \beta$ Mezcla

(continuación)

II-10	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	-O-CH ₂ -CF ₂ -CF ₃	CH ₃	143	α + β Mezcla
II-11	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	130	α + β Mezcla
II-12	CH ₃	OCH ₃	Cl	H	-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	160	α + β Mezcla
II-13	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	H	-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	143	α + β Mezcla
II-14	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	165	α + β Mezcla
II-15	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	Cl	H	-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	152	α + β Mezcla
II-16	CH ₃	CH ₃		H	-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	135	α + β Mezcla
II-17	H	Cl	H	4-F-Ph	-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	131	α + β Mezcla
II-18	H	CH ₃	H	4-Cl-Ph	-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	152	α + β Mezcla
II-19	CH ₃	CH ₃	H	4-Cl-Ph	-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	188	α + β Mezcla
II-20	H	Cl	H	4-Cl-Ph	-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	160	α + β Mezcla
II-21	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	153	α + β Mezcla
II-22	CH ₃	CH ₃	Cl	H	-O-CH ₂ -CF ₂ -CF ₃	CH ₃	Aceite	α + β Mezcla
II-23	H	CH ₃	H	CH ₃	-O-CH ₂ -CF ₂ -CF ₃	CH ₃	Aceite	α + β Mezcla
II-24	H	CH ₃	H	4-F-Ph	-O-CH ₂ -CF ₃	CH ₃	116	α + β Mezcla
II-25	C ₂ H ₅	Br	CH ₃	H	-O-CH ₂ -CF ₂ -CF ₃	CH ₃	116	α + β Mezcla

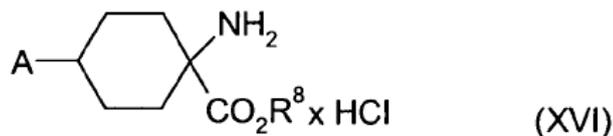
Ejemplo XVI-1



5 Se disponen en argón 43 g del compuesto según el ejemplo XIX-1 en 500 ml de metanol y se añaden gota a gota lentamente a 0-5 °C 15 ml (0,205 mol) de cloruro de tionilo. Se agitan 30 minutos a 0 °C, luego durante 24 horas a 40 °C. Se enfría la solución a 5 °C. Se filtra con succión el residuo y se evapora el disolvente en rotavapor. Se tritura el residuo con metil-terc-butiléter y se filtra con succión el residuo. Se precipita en cloruro de metileno / n-hexano.

Rendimiento partiendo de 4-trifluoroetoxiciclohexanona: 37 g (=95 % del valor teórico), p.f. 176 °C isómero $\alpha + \beta$ aproximadamente 1:2.

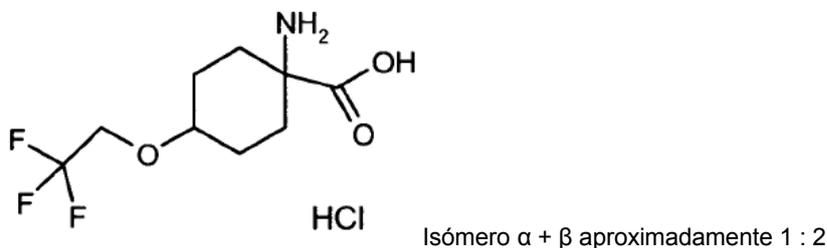
De forma análoga al ejemplo XVI-1 se obtienen los siguientes ejemplos de fórmula (XVI) con Q^1 y $Q^2 = H$ y $m = 1$.



Ejemplo nº	A	R ^o	RMN ¹ H (ppm) (400 MHz, d ₆ -DMSO)	Isómero
XVI-2	O-CH ₂ -CF ₂ -CF ₃	CH ₃	3,74, 3,75 (s, 3H, OCH ₃) 4,08, 4,15 (tm, 2H, O-CH ₂ -CF ₂)	$\alpha + \beta$
XVI-3	O-CH ₂ -CF ₂ -CHF ₂	CH ₃	3,74, 3,76 (s, 3H, OCH ₃) 3,87-3,95 (tm, 2H, O-CH ₂ -CF ₂) 6,27-6,73 (cm, 1, CF ₂ -CHF ₂)	$\alpha + \beta$

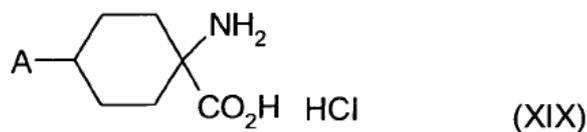
10

Ejemplo XIX-1

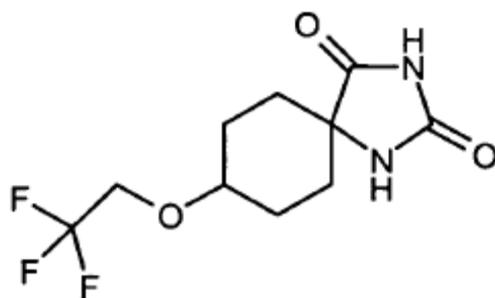


15 Se suspenden en argón 41,5 g del compuesto según el ejemplo XXIII-1 en 250 ml de KOH al 30 %. Se agita a reflujo (nitrógeno) durante 24 horas. Se evapora en rotavapor hasta aproximadamente 25 % del volumen; se ajusta a pH 5 con HCl concentrado de 0 a 10 °C, se evapora el agua en rotavapor y se seca el residuo. Se hace reaccionar el producto bruto sin más purificación.

De forma análoga al ejemplo XIX-1 se obtienen los siguientes compuestos de fórmula (XIX) con Q^1 y $Q^2 = H$ y $m = 1$.

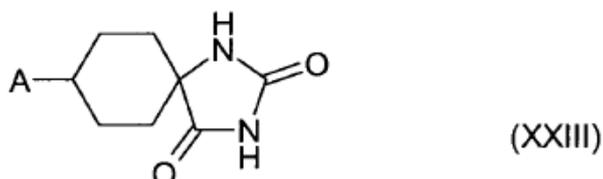


Ejemplo n°	A
XIX-2	O-CH ₂ -CF ₂ -CF ₃
XIX-3	O-CH ₂ -CF ₂ -CHF ₂

Ejemplo XXIII-1Isómero $\alpha + \beta$ aprox. 1 : 2

- 5 Se disponen en argon 270 ml de agua, 64 g (0,666 mol) de carbonato de amonio y 7,15 g (0,146 mol) de cianuro de sodio. Se añaden gota a gota a 20 °C 26 g (0,1325 mol) de 4-trifluoroetoxiciclohexanona. Se agita la mezcla de reacción 24 horas de 55 °C a 60 °C, luego 2 horas de 0 °C a 5 °C. Se filtra con succión el sólido, se lava con las aguas madre y se seca. Se hace reaccionar el producto bruto sin más purificación.

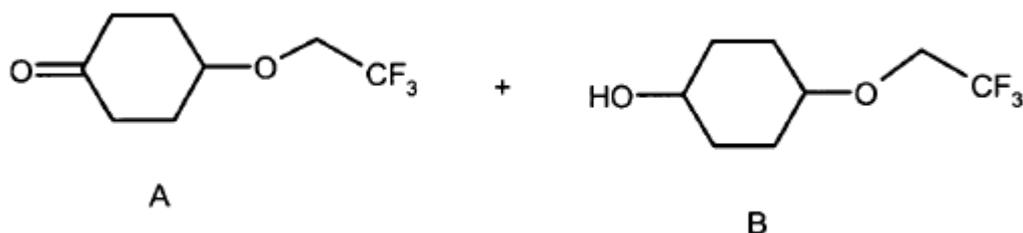
- 10 De forma análoga al ejemplo (XXIII-1) se obtienen los siguientes compuestos de fórmula (XXIII) con Q¹ y Q² = H y m = 1.



Ejemplo n°	A	RMN ¹ H (ppm) (400 MHz, d ₆ -DMSO)	Isómero
XXIII-2	O-CH ₂ -CF ₂ -CF ₃	3,49-3,56, 3,63-3,68 (2m, 1H, 4,03, 4,14 (cm, 2H, O-CH ₂ -CF ₂)	$\alpha + \beta$
XXIII-3	O-CH ₂ -CF ₂ -CHF ₂	3,45-3,51; 3,63 (2m, 1H, 3,85-3,96 (cm, 2H, O-CH ₂ -CF ₂) 6,24-6,54 (tm, 1H, CF ₂ -CH _F F) 8,12, 8,17 (2sb, 1H, NH)	$\alpha + \beta$ 1 : 2

Preparación de 4-trifluoroetoxi-ciclohexanona

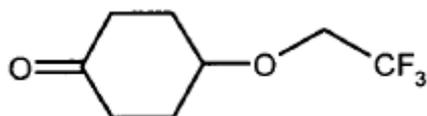
Etapa 1:



5 Se dispone bajo nitrógeno 53 g (0,276 mol) de 4-trifluoroetoxi-fenol en 420 ml de metilciclohexano y se añaden 0,3 g (0,8 mmol) de bórax y el catalizador (Pd/C al 5 %, 6 g). Se presuriza la mezcla de reacción con hidrógeno a 5000 kPa (50 bar) y se calienta a 160 °C. Luego se aumenta la presión de hidrógeno a 10000 kPa (100 bar) y se hidrogena de nuevo hasta que el producto de partida reaccione casi por completo. Se lava el autoclave cuidadosamente tras el vaciado con diclorometano, se filtran las fases orgánicas reunidas a través de Celite 545 y se lavan con 500 ml de diclorometano. Se concentra el filtrado con baño de agua a 40 °C como máximo y 7,8 kPa (78 mbar).

10 Rendimiento: se obtienen 51 g de un líquido rosa claro que contiene aproximadamente 31 % de 4-trifluoroetoxiciclohexanona, aproximadamente 51 % de 4-trifluoroetoxi-ciclohexanol y aproximadamente 14 % metilciclohexanona. Se oxida el producto bruto sin más purificación con dicromato de piridina.

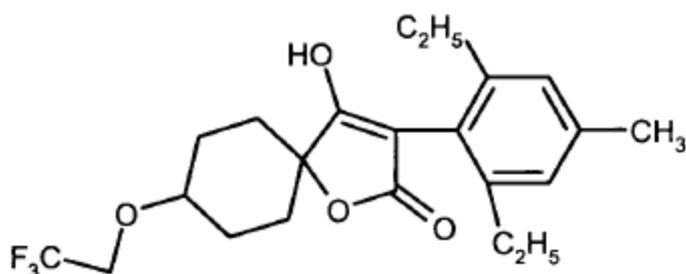
Etapa 2:



15 Se suspenden 100 g de tamiz molecular y 105,25 g (0,28 mol) de dicromato de piridinio finamente pulverizado en 450 ml de diclorometano y se añaden gota a gota 51 g de la mezcla de la etapa 1 a aproximadamente 50 ml de diclorometano. Se agita la mezcla de reacción durante 18 horas a temperatura ambiente con control por cromatografía de gases. Tras el final de la reacción se añaden dietiléter (550 ml) y se filtra a través de Celite. Se continúa con un lavado con dietiléter. Se lava el filtrado con HCl 1N (3 x 250 ml), agua (200 ml) y solución de NaCl saturada (200 ml) y se seca. Se separa cuidadosamente el disolvente a 35 °C y 6 kPa (60 mbar). Se destila el residuo a vacío.

Rendimiento: 24 g (Peb.¹⁷ 102-104 °C)

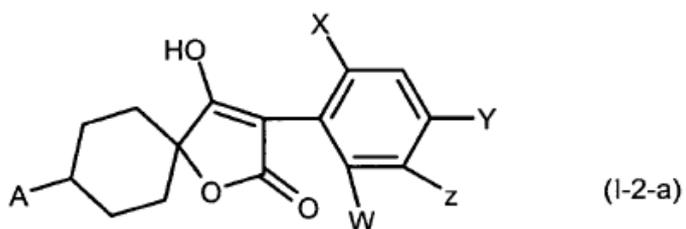
Ejemplo (I-2-a-1)



25 Se calientan 1,081 g (4 mmol) de éster etílico del ácido 4-trifluoroetoxi-1-hidroxi-ciclohexano-carboxílico (XXI-1) y 0,899 g (4 mmol) de cloruro de ácido 2,6-diethyl-4-metil-fenilacético durante 8 horas a 120 °C, se reparte entre metil-terc-butiléter (MTBE) y sosa cáustica al 5 %, se separa, se seca y se evapora en rotavapor. Se obtienen 1,6 g de producto que se disponen en 30 ml de N,N-dimetilformamida, se añaden 0,59 g de terc-butolato de potasio y se agita durante la noche a temperatura ambiente. Se agita la mezcla de reacción en agua, se extrae con MTBE, se acidifica la fase acuosa con ácido clorhídrico, se extrae con cloruro de metileno, se seca y se evapora en rotavapor.

30 Rendimiento: 1,4 g (=92 % del valor teórico) mezcla de isómeros α + β aproximadamente 1 : 1, log P α 3,78; β 3,64

De forma análoga al ejemplo (I-1-a-2) y según las indicaciones generales para la preparación se obtiene los siguientes compuestos de fórmula (I-2-a) con Q^1 y Q^2 = H y m = 1.

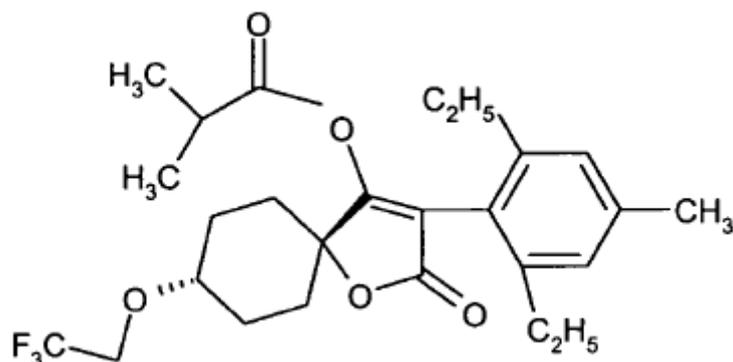
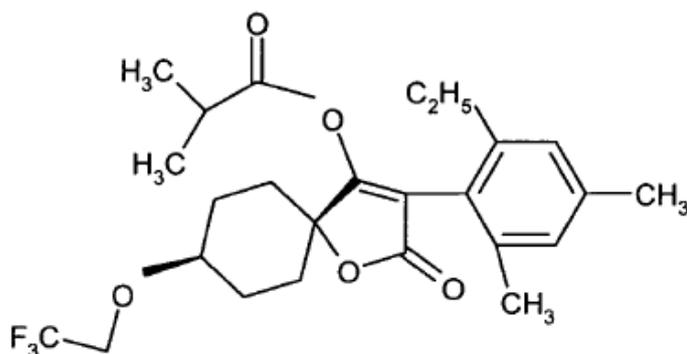


Ej. nº	W	X	Y	Z	A	Log P	Isómero
I-2-a-2	H	CH ₃	H	CH ₃	-O-CH ₂ -CF ₃	α 3,10 β 2,95	α + β aprox. 1 : 1
I-2-a-3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	-O-CH ₂ -CF ₃	α 3,31 β 3,18	α + β aprox. 1 : 1
I-2-a-4	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-O-CH ₂ -CF ₃	α 3,34 β 3,20	α + β aprox. 1 : 1
I-2-a-5	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	-O-CH ₂ -CF ₃	α 3,54 β 3,41	α + β aprox. 1 : 1
I-2-a-6	CH ₃	CH ₃	H	4-Cl-Ph	-O-CH ₂ -CF ₃	α 4,29 β 4,13	α + β aprox. 1 : 1
I-2-a-7	H	CH ₃	H	4-Cl-Ph	-O-CH ₂ -CF ₃	α 4,09 β 3,93	α + β aprox. 1 : 1
I-2-a-8	CH ₃	CH ₃	Cl	H	-O-CH ₂ -CF ₃	α 3,39 β 3,25	α + β aprox. 1 : 1
I-2-a-9	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	-O-CH ₂ -CF ₃	3,29	α *
I-2-a-10	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	-O-CH ₂ -CF ₃	3,16	β *
I-2-a-11	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	H	-O-CH ₂ -CF ₃	α 3,07 β 2,94	α + β aprox. 1 : 1
I-2-a-12	CH ₃	C ₂ H ₅	4-Cl-Ph	H	-O-CH ₂ -CF ₃	α 4,51 β 4,36	α + β aprox. 1 : 1

* aislado mediante HPLC preparativa

Ejemplo (I-2-b-1)

Isómero α

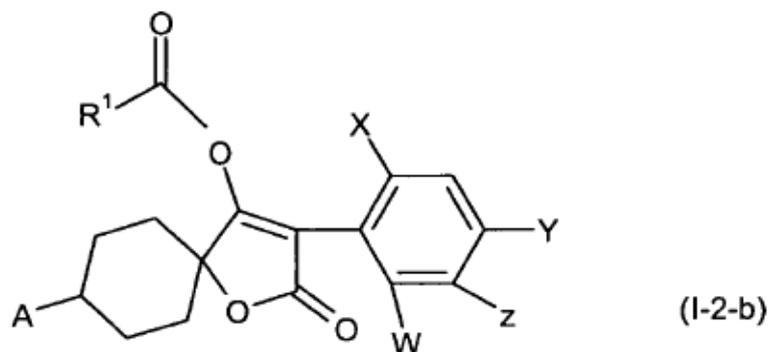
Ejemplo (I-2-b-2)Isómero β 

- 5 Se añaden a 0,2 g (0,285 mmol) del compuesto según el ejemplo (I-2-a-1) y 0,06 g (0,582 mmol) de trietilamina en 10 ml de cloruro de metileno y a temperatura ambiente 0,062 g (0,582 mmol) de cloruro de ácido isobutírico en cloruro de metilo y se agita durante la noche a temperatura ambiente. Se concentra la mezcla de reacción y se separa el residuo por HPLC preparativa en gel de sílice RP18 con un gradiente de acetonitrilo/agua (ácido fórmico al 0,05 %) 50:50 \rightarrow 100:0 en 20 minutos.

10 Rendimiento:

59 mg = 24 % del valor teórico de (I-2-b-1), log P 5,69 y 72 mg = 30 % del valor teórico de (I-2-b-2), log P 5,40

De forma análoga a los ejemplos (I-2-b-1) y (I-2-b-2) y según las indicaciones generales para la preparación se obtienen los siguientes compuestos de fórmula (I-2-b) con Q^1 y $Q^2 = H$ y $m = 1$



Ej. nº	W	X	Y	Z	A	R'	Log P	Isómero
I-2-b-3	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	-O-CH ₂ -CF ₃	i-C ₃ H ₇	5,44	α
I-2-b-4	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	-O-CH ₂ -CF ₃	i-C ₃ H ₇	5,15	β
I-2-b-5	H	CH ₃	H	CH ₃	-O-CH ₂ -CF ₃	i-C ₃ H ₇	4,88	α
I-2-b-6	H	CH ₃	H	CH ₃	-O-CH ₂ -CF ₃	i-C ₃ H ₇	4,62	β
I-2-b-7	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-O-CH ₂ -CF ₃	i-C ₃ H ₇	5,14	α
I-2-b-8	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-O-CH ₂ -CF ₃	i-C ₃ H ₇	4,87	β
I-2-b-9	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	-O-CH ₂ -CF ₃	i-C ₃ H ₇	5,14	α
I-2-b-10	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	-O-CH ₂ -CF ₃	i-C ₃ H ₇	4,88	β
I-2-b-11	CH ₃	CH ₃	H	4-Cl-Ph	-O-CH ₂ -CF ₃	i-C ₃ H ₇	6,11	α
I-2-b-12	CH ₃	CH ₃	H	4-Cl-Ph	-O-CH ₂ -CF ₃	i-C ₃ H ₇	5,83	β
I-2-b-13	H	CH ₃	H	4-Cl-Ph	-O-CH ₂ -CF ₃	i-C ₃ H ₇	5,84	α
I-2-b-14	H	CH ₃	H	4-Cl-Ph	-O-CH ₂ -CF ₃	i-C ₃ H ₇	5,55	β
I-2-b-15	CH ₃	CH ₃	Cl	H	-O-CH ₂ -CF ₃	i-C ₃ H ₇	5,25	α
I-2-b-16	CH ₃	CH ₃	Cl	H	-O-CH ₂ -CF ₃	i-C ₃ H ₇	4,97	β
I-2-b-17	CH ₃	C ₂ H ₅	4-Cl-Ph	H	-O-CH ₂ -CF ₃	i-C ₃ H ₇	6,33	α
I-2-b-18	CH ₃	C ₂ H ₅	4-Cl-Ph	H	-O-CH ₂ -CF ₃	i-C ₃ H ₇	6,02	β
I-2-b-19	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	H	-O-CH ₂ -CF ₃	i-C ₃ H ₇	4,72	α
I-2-b-20	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	H	-O-CH ₂ -CF ₃	i-C ₃ H ₇	4,48	β

Ph = fenilo

Determinación de los valores de log P (CL/EM, procedimiento de HCOOH)

La determinación de los valores de logP indicados en la tabla se realizó según la directiva CEE 79/831 anexo V.A8 mediante HPLC (cromatografía líquida de alta resolución) en una columna de fase inversa (C 18). Temperatura: 55 °C.

5

Eluyentes para la determinación en intervalo ácido (pH 3,4):

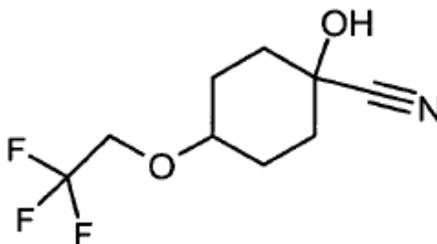
Eluyente A: acetonitrilo + 1 ml de ácido fórmico/litro. Eluyente B: agua + 0,9 ml de ácido fórmico/litro. Gradiente: de 10 % de eluyente A / 90 % de eluyente B a 95 % de eluyente A / 5 % de eluyente B en 4,25 minutos.

10

La calibración se realizó con alcan-2-onas no ramificadas (con 3 a 16 átomos de carbono), cuyos valores de logP son conocidos (determinación de valores de logP en función de los tiempos de retención mediante interpolación lineal entre dos alcanos sucesivos). Se determinaron los valores máximos de lambda en función de los espectros UV de 200 nm a 400 nm en los máximos de las señales cromatográficas.

Precursor del ejemplo (XXII-1)

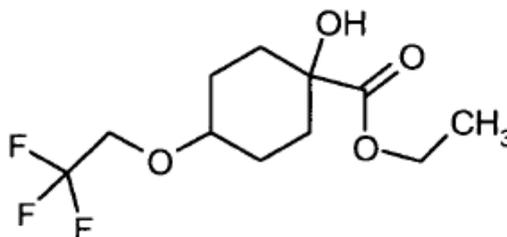
1-Hidroxi-4-trifluoroetoxi-ciclohexanocarbonitrilo



- 5 Se disuelven 13,74 g de cianuro de sodio en 200 ml de agua. Luego se añaden gota a gota en 30 minutos a 20-28 °C con ligero enfriamiento 50 g de 4-trifluoroetoxi-ciclohexanona. Se agita durante 5 minutos a 25 °C, luego se añaden gota a gota 31,48 g de disulfuro de sodio disuelto en 100 ml de agua en 30 minutos a 25-30 °C con enfriamiento. Se agita a temperatura ambiente con control por cromatografía de capa fina. La fase acuosa se extrae tres veces con 90 ml de tolueno cada vez. Se reúnen las fases orgánicas y se concentra a vacío.

Rendimiento: 32,52 g

Ejemplo (XXII-1)



- 10 Se disuelven 24 g de 1-hidroxi-4-trifluoroetoxi-ciclohexanocarbonitrilo en 150 ml de etanol. Se introduce a 20 °C gas HCl. Se deja enfriar lentamente el baño de enfriamiento (final a -5 °C). La duración de la introducción de HCl es de aproximadamente 2 horas. Se agita durante la noche sin enfriamiento. Se separa el etanol por destilación a 45 °C. Se añaden al residuo 150 ml de agua enfriada con hielo y se agita a temperatura ambiente durante 3 horas. Se extrae la mezcla de reacción tres veces con 150 ml de cloruro de metileno cada vez. Se lavan las fases de cloruro de metileno con 200 ml de solución de hidrogenocarbonato de sodio saturada y se concentra. Se realiza una destilación a alto vacío en columna (punto de ebullición estimado a 8 Pa ($8 \cdot 10^{-2}$ mbar): aprox. 85 °C).
- 15

Rendimiento: 25,6 g.

Ejemplos de aplicación

Ejemplo nº 1

20 **Ensayo de *Phaedon* (tratamiento de pulverización)**

Disolvente: 78,0 partes en peso de acetona
1,5 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 0,5 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

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

Se pulverizan hojas de repollo chino (*Brassica pekinensis*) con un preparado de principio activo de la concentración deseada y, después del secado se aplican larvas de escarabajo de la mostaza (*Phaedon cochleariae*).

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

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

Ejemplos nº: I-1-a-1, I-1-b-1, I-2-a-4, I-2-b-6.

- 35 En este ensayo, por ejemplo, los siguientes compuestos de ejemplos de preparación muestran un efecto ≥ 80 % con una cantidad de aplicación de 500 g/ha:

Ejemplos nº I-1-a-2, I-1-a-3, I-1-a-5, I-1-a-6, I-1-a-13, I-1-a-7, I-1-a-8, I-1-a-9, I-1-a-12, I-1-a-13, I-1-a-15, I-1-a-16, I-1-a-17, I-1-a-18, I-1-a-19, I-1-a-20, I-1-a-21, I-1-a-22, I-1-a-23, I-1-a-24, I-1-a-25, I-1-a-26, I-1-a-27, I-1-a-28, I-1-a-29, I-1-a-30, I-1-b-2, I-1-b-3, I-1-c-1, I-1-c-2, I-1-c-3, I-2-a-1, I-2-a-2, I-2-a-3, I-2-a-5, I-2-a-6, I-2-a-8, I-2-a-9, I-2-a-10, I-2-

a-11, I-2-a-12, I-2-a-7, I-2-a-8, I-2-b-3, I-2-b-9, I-2-b-10, I-2-b-11, I-2-b-12, I-2-b-13, I-2-b-14, I-2-b-15, I-2-b-5, I-2-b-8, I-2-b-16.

Ejemplo nº 2

Ensayo de *Myzus* (tratamiento con pulverización MYZUPE)

- 5 Disolvente: 78 partes en peso de acetona
1,5 partes en peso de dimetilformamida
- Emulsionante: 0,5 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

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

Se pulverizan hojas de repollo chino (*Brassica pekinensis*), que están infestadas por todos los estadios del pulgón verde del melocotonero (*Myzus persicae*), con una preparación de principio activo de concentración deseada.

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

- 15 En este ensayo, por ejemplo, los siguientes compuestos de ejemplos de preparación muestran un efecto \geq 80 % con una cantidad de aplicación de 500 g/ha:

20 Ejemplo nº: I-1-a-1, I-1-a-2, I-1-a-3, I-1-a-5, I-1-a-6, I-1-a-7, I-1-a-8, I-1-a-9, I-1-a-10, I-1-a-11, I-1-a-23, I-1-a-24, I-1-a-25, I-1-a-26, I-1-a-27, I-1-a-28, I-1-a-29, I-1-a-30, I-1-b-2, I-1-b-3, I-1-c-1, I-1-c-2, I-1-c-3, I-2-a-1, I-2-a-2, I-2-a-3, I-2-a-4, I-2-a-5, I-2-a-6, I-2-a-8, I-2-a-9, I-2-a-10, I-2-a-11, I-2-a-12, I-2-b-4, I-2-b-5, I-2-b-8, I-2-b-10, I-2-b-11, I-2-b-12, I-2-b-14, I-2-b-15, I-2-b-16.

En este ensayo, por ejemplo, los siguientes compuestos de ejemplos de preparación muestran un efecto \geq 80 % con una cantidad de aplicación de 500 g/ha:

Ejemplo nº: I-1-b-1, I-2-b-6, I-1-a-17

Ejemplo nº 3

- 25 **Ensayo de *Tetranychus*; resistente a OP (tratamiento con pulverización TETRUR)**

Disolvente: 78,0 partes en peso de dimetilformamida
1,5 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 0,5 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

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

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

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

En este ensayo, por ejemplo, los siguientes compuestos de ejemplos de preparación muestran un efecto \geq 80 % con una cantidad de aplicación de 100 g/ha: véase la tabla

40 Ejemplos nº I-1-a-1, I-1-a-2, I-1-a-3, I-1-a-4, I-1-a-5, I-1-a-6, I-1-a-7, I-1-a-8, I-1-a-9, I-1-a-11, I-1-a-12, I-1-a-16, I-1-a-20, I-1-a-22, I-1-a-23, I-1-a-24, I-1-a-25, I-1-a-29, I-1-a-30, I-2-b-2, I-2-b-3, I-1-c-1, I-1-c-2, I-1-c-3, I-2-a-6, I-2-a-7, I-2-a-8, I-2-a-9, I-2-a-10, I-2-a-11, I-2-a-12, I-2-b-3, I-2-b-4, I-2-b-7, I-2-b-8, I-2-b-10, I-2-b-11, I-2-b-13, I-2-b-14, I-2-b-15.

Ejemplo nº 4

Ensayo de *Spodoptera frugiperda* (tratamiento con pulverización SPODFR)

Disolvente: 78,0 partes en peso de acetona
1,5 partes en peso de dimetilformamida

45 Emulsionante: 0,5 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

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

Se pulverizan hojas de maíz (*Zea mays*) con un preparado de principio activo de la concentración deseada y tras

secado se aplican orugas cogolleras (*Spodoptera frugiperda*).

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

5 En este ensayo, por ejemplo, los siguientes compuestos de ejemplos de preparación muestran un efecto ≥ 80 % con una cantidad aplicada de 500 g/ha:

Ejemplos nº I-1-a-3, I-1-a-6, I-1-a-9, I-1-a-11, I-1-a-19, I-1-a-24, I-1-a-25, I-1-a-27, I-1-a-29, I-1-b-1, I-1-b-2, I-1-a-3, I-2-a-6, I-2-a-10, I-2-b-10, I-2-b-11, I-2-b-12.

Ejemplo nº 5

Ensayo de *Boophilus microplus* (inyección de BOOPMI)

10 Disolvente: dimetilsulfóxido

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

15 Se inyecta la solución de principio activo en el abdomen (*Boophilus microplus*), se transfieren los animales a bandejas y se mantienen en un ambiente climatizado. El control de efecto se realiza con la deposición de huevos fértiles.

Después del tiempo deseado, se determina el efecto en %. A este respecto, 100 % significa que ninguna garrapata ha depositado huevos fértiles.

En este ensayo, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran un efecto ≥ 80 % con una cantidad de aplicación de 20 μ g/animal:

20 Ejemplos nº: I-1-a-1, I-1-a-2, I-1-a-3, I-1-a-5, I-1-a-8, I-1-a-9, I-1-b-1, I-1-b-2, I-1-c-1, I-1-c-2.

Ejemplo nº 6

Ensayo de *Lucilia cuprina* (LUCICU)

Disolvente: dimetilsulfóxido

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

Se disponen en recipientes que contienen carne de caballo, que se había tratado con el preparado de principio activo de la concentración deseada, larvas de *Lucilia cuprina*.

Después del tiempo deseado, se determina la mortalidad en %. A este respecto, 100 % significa que todas las larvas habían muerto; 0 % significa que ninguna larva había muerto.

30 En este ensayo, por ejemplo, los siguientes compuestos de ejemplos de preparación muestran un efecto ≥ 80 % con una cantidad de aplicación de 100 ppm:

Ejemplos nº: I-1-a-1, I-1-a-3, I-1-a-5, I-1-a-6, I-1-a-8, I-1-a-9, I-1-b-1, I-1-b-2, I-1-c-1, I-1-c-2.

Ejemplo nº 7

Ensayo de *Meloidogyne* (tratamiento con pulverización MELGIN)

35 Disolvente: 80 partes en peso de acetona

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

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

Después del tiempo deseado, se determina el efecto nematocida en función de la formación de nódulos en %. A este respecto, 100 % significa que no se encontró nódulo alguno; 0 % significa que el número de nódulos en las plantas tratadas corresponde al control no tratado.

45 En este ensayo, por ejemplo, los siguientes compuestos de ejemplos de preparación muestran un efecto ≥ 80 % con una cantidad de aplicación de 20 ppm:

Ejemplos nº: I-1-a-3, I-1-a-7.

Ejemplo nº 8: aumento del efecto con sales de amonio/fosfonio

Ensayo de *Myzus persicae*

Disolvente: 7 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 2 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

5 Para la preparación de un preparado de principio activo conveniente se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades dadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua a la concentración deseada. Para la aplicación con sales de amonio o de fosfonio se incorporan estas a una concentración de 1000 ppm del caldo de pulverización.

10 Se tratan plantas de pimiento (*Capsicum annuum*), que están fuertemente infestadas por el pulgón verde del melocotonero (*Myzus persicae*), mediante pulverización con gotas por vía húmeda con el preparado de principio activo a la concentración deseada. Después del tiempo deseado, se determina la mortalidad en %. A este respecto, 100 % significa que todos los animales habían muerto; 0 % significa que ninguno de los animales había muerto.

Tabla

Principio activo	Principio activo ppm	Grado de mortalidad / % después de 6 días	
			+ AS (1000 ppm)
I-1-a-5	4	5	99

Ejemplo nº 9

Ensayo de *Aphis gossypii*

15 Disolvente: 7 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 2 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

20 Para la preparación de un preparado de principio activo conveniente se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades dadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua que contiene emulsionante a la concentración deseada. Para la aplicación con sales de amonio o de fosfonio se incorporan estas a una concentración de 1000 ppm del caldo de pulverización.

Se tratan plantas de algodón (*Gossypium hirsutum*), que están fuertemente infestadas por el pulgón del algodón (*Aphis gossypii*), mediante pulverización con gotas por vía húmeda con un preparado de principio activo a la concentración deseada.

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

Tabla

Principio activo	Principio activo ppm	Grado de mortalidad / % después de 6 días	
			+ AS (1000 ppm)
I-1-a-1	4	25	95

Ejemplo nº 10: aumento del efecto con sales de amonio/fosfonio en combinación con favorecedores de la penetración

30 **Ensayo de *Myzus persicae***

Disolvente: 7 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 2 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

35 Para la preparación de un preparado de principio activo conveniente se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades dadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua a la concentración deseada. Para la aplicación con sales de amonio o de fosfonio y favorecedor de la penetración (éster metílico de aceite de colza 500 EW) se incorporan estos respectivamente a una concentración de 1000 ppm del caldo de pulverización.

Se tratan plantas de pimiento (*Capsicum annuum*), que están fuertemente infestadas por el pulgón verde del melocotonero (*Myzus persicae*), mediante pulverización con gotas por vía húmeda con el preparado de principio

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

Tabla

Principio activo	Concentración / ppm	Grado de mortalidad / % después de 6 días			
			+ AS (1000 ppm)	+ RME (1000 ppm)	+ RME + AS (sendos 1000 ppm)
I-1-a-1	4	95	90	99	100
I-1-a-1	0,8	0	0	0	95

5 **Ejemplo nº 11**

Ensayo de *Aphis gossypii*

Disolvente: 7 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 2 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

10 Para la preparación de un preparado de principio activo conveniente se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades dadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua que contiene emulsionante a la concentración deseada. Para la aplicación con sales de amonio o de fosfonio y favorecedor de la penetración (ésteres metílicos de aceite de colza 500 EW) se incorporan estos a una concentración de 1000 ppm del caldo de pulverización.

15 Se tratan plantas de algodón (*Gossypium hirsutum*), que están fuertemente infestadas por el pulgón del algodón (*Aphis gossypii*), mediante pulverización con gotas por vía húmeda con un preparado de principio activo a la concentración deseada.

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

Tabla

Principio activo	Concentración / ppm	Grado de mortalidad / % después de 6 días			
			+ AS (1000 ppm)	+ RME (1000 ppm)	+ RME + AS (sendos 1000 ppm)
I-1-a-3	20	25	5	10	90
I-1-a-3	4	0	0	5	25

20

Ejemplo nº 12

Ensayo de *Heliothis virescens* – Tratamiento de plantas transgénicas

Disolvente: 7 partes en peso de acetona

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

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

30 Se tratan brotes de soja (*Glycine max*) de la variedad Roundup Ready (marca comercial de Monsanto Comp. EE.UU.) mediante inmersión en el preparado de principio activo de la concentración deseada, y se depositan encima orugas del tabaco *Heliothis virescens* mientras las hojas permanecen húmedas.

Después del tiempo deseado, se determina la mortalidad de los insectos.

Ejemplo nº 13

Ensayo de concentración límite / insectos del suelo – tratamiento de plantas transgénicas

Insecto de ensayo: larvas de *Diabrotica balteata* en el suelo

Disolvente: 7 partes en peso de acetona

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicóler

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

10 El preparado de principio activo se vierte sobre el suelo. A este respecto la concentración del principio activo no juega prácticamente papel alguno en el preparado, sólo es decisiva la cantidad en peso de principio activo por unidad de volumen de suelo, que se da en ppm (mg/l). Se rellenan tiestos de 0,25 l con suelo y se dejan reposar estos a 20 °C.

Inmediatamente después del inicio, se disponen en cada tiesto 5 granos de maíz pregerminados de la variedad YIELD GUARD (marca comercial de Monsanto Comp., EE.UU.). Después de 2 días, se ponen en los suelos tratados los correspondientes insectos de ensayo. Después de 7 días más, se determina el grado de efecto del principio activo mediante recuento de las plantas de maíz emergidas (1 planta= 20 % de efecto).

15 **Ejemplo nº 14**

1. Efecto herbicida en pre-emergencia

20 Se disponen semillas de malas hierbas o plantas de cultivo mono- o dicotiledóneas en tiestos de fibra de madera con suelo arcilloso arenoso recubiertas con tierra. Se aplican después sobre la superficie de la tierra de cubierta los compuestos de ensayo formulados en forma de polvos humectables (WP) como suspensión acuosa con una cantidad de aplicación de agua convertida de 600 l/ha con adición del 0,2 % de agente humectante en distintas dosificaciones.

25 Después del tratamiento, se colocan los tiestos en invernadero y se mantienen en buenas condiciones de crecimiento para las plantas de ensayo. Se realiza la evaluación visual de los daños de emergencia en las plantas de ensayo después de un tiempo de ensayo de 3 semanas en comparación con controles no tratados (efecto herbicida en porcentaje: 100 % de efecto = las plantas se marchitan, 0 % de efecto = como las plantas control).

Además de los compuestos citados previamente los siguientes compuestos muestran en pre-emergencia con 320 l/ha i.a. frente a *Lolium multiflorum* y *Setaria viridis* un efecto ≥ 80 %: ejemplos I-1-a-1, I-1-a-2, I-1-a-4, I-1-a-5, I-1-a-7, I-1-a-8, I-1-a-9, I-1-a-12, I-1-a-13, I-1-a-14, I-1-b-1, I-1-b-3, I-1-c-1, I-1-c-2, I-1-c-3.

2. Efecto herbicida en post-emergencia

30 Se disponen semillas de malas hierbas o plantas de cultivo mono- o dicotiledóneas en tiestos de fibra de madera con suelo arcilloso arenoso, se recubren con tierra y se ponen en invernadero en buenas condiciones de crecimiento. Se tratan las plantas de ensayo en el estado de una hoja 2-3 semanas después de la siembra. Se pulverizan los compuestos de ensayo formulados como polvo para pulverizar (WP) en distintas dosificaciones con una cantidad de aplicación de agua de aproximadamente 600 l/ha con adición del 0,2 % de agente humectante sobre las partes verdes de la planta. Después de aprox. 3 semanas de tiempo de reposo de las plantas de ensayo en invernadero en condiciones óptimas de crecimiento, se evalúa visualmente el efecto de los preparados en comparación con controles no tratados (efecto herbicida en porcentaje (%): 100 % de efecto = las plantas mueren, 0 % de efecto= como las plantas control).

40 Además de los compuestos citados previamente los siguientes compuestos muestran en post-emergencia con 80 g/ha contra *Echinochloa crus-galli*, *Lolium multiflorum* y *Setaria viridis* un efecto ≥ 80 %: ejemplos I-1-a-2, I-1-a-4, I-1-a-5, I-1-a-7, I-1-a-9, I-1-a-12, I-1-a-13, I-1-a-14, I-1-b-3.

Uso de protectores:

En caso de querer ensayar adicionalmente si los protectores pueden mejorar la tolerancia en plantas de las sustancias de ensayo en las plantas de cultivo, se usan las siguientes posibilidades para la aplicación del protector:

- 45 - se desinfectan las semillas de plantas de cultivo antes de la siembra con la sustancia protectora (datos de las cantidades de protector en porcentaje referido al peso de semilla)
- se pulverizan las plantas de cultivo antes de la aplicación de las sustancias de ensayo con el protector con una cantidad determinada de aplicación por hectárea (habitualmente 50 1 día antes de la aplicación de las sustancias de ensayo)
- se aplica el protector junto con la sustancia de ensayo en forma de mezcla en tanque (datos de las cantidades de protector en g/ha o como relación al herbicida).

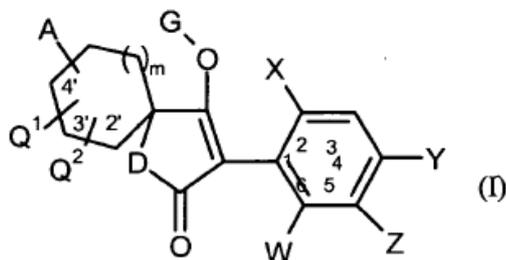
Tabla

		10 días tras aplicación	28 días tras aplicación
	Cantidad aplicada g i.a./ha	Trigo marzal observado (%)	Trigo marzal observado (%)
Ejemplo (I-1-a-7)	100	60	40
	50	60	30
	25	50	20
	12,5	40	10
Ejemplo (I-1-a-7) + Mefenpir	100 + 50	40	20
	50 + 50	40	20
	25 + 50	30	10
	12,5 + 50	25	0

Aplicación del protector 1 día antes que el herbicida

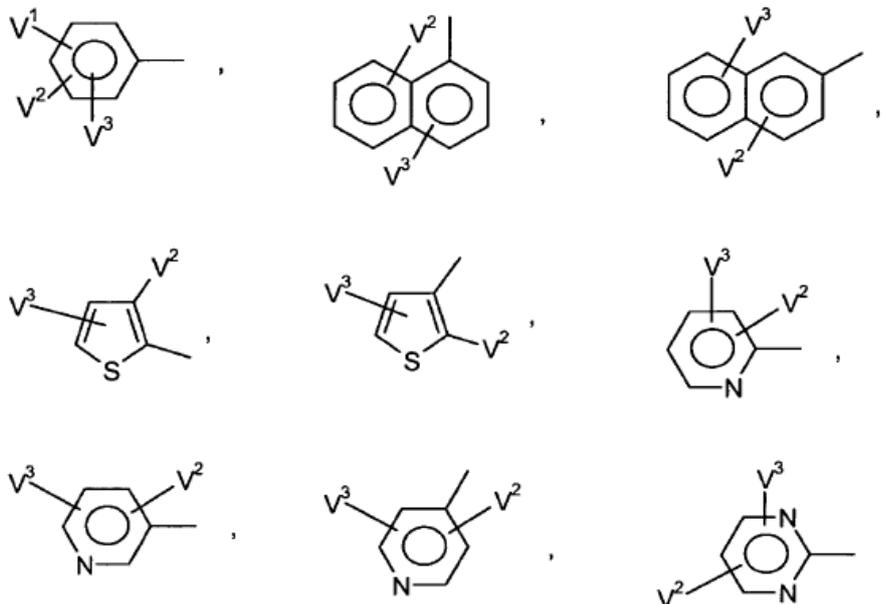
REIVINDICACIONES

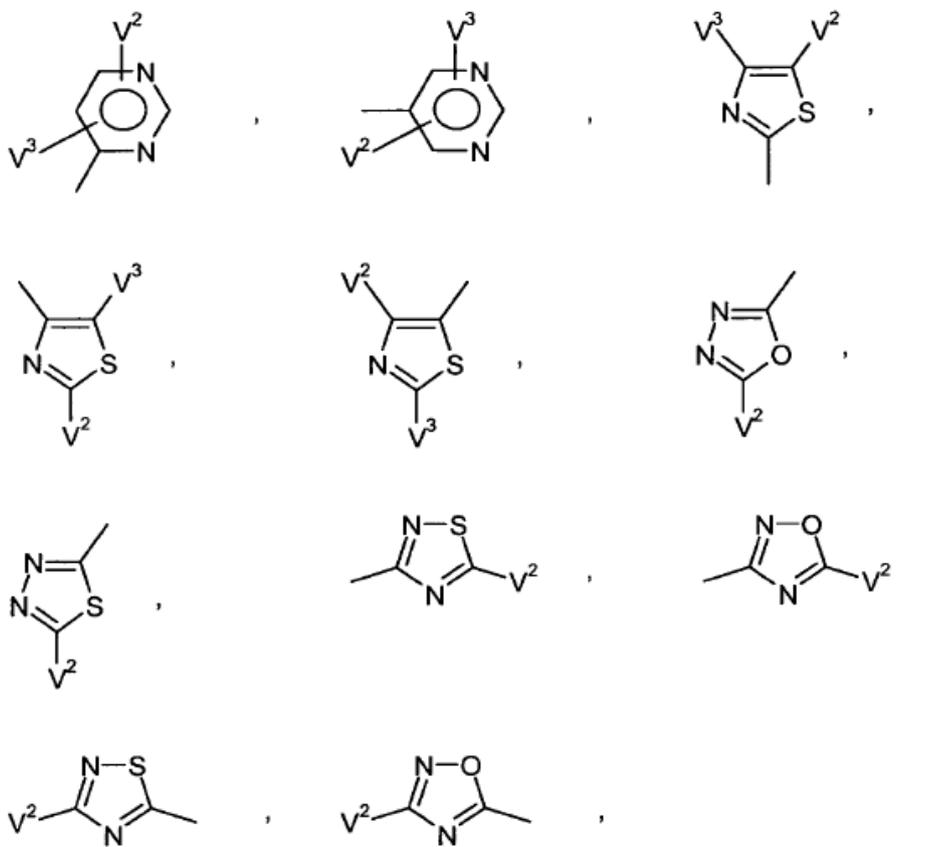
1. Compuestos de fórmula (I)



en la que

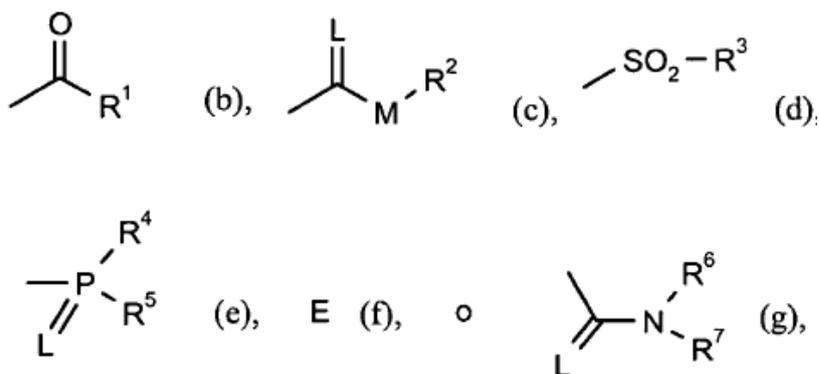
- 5 W representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, cicloalquilo C₃-C₆ sustituido dado el caso de una a dos veces con alquilo C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂, flúor, cloro, trifluorometilo o cicloalquilo C₃-C₆, halógeno, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄ o ciano,
- 10 X representa halógeno, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, cicloalquilo C₃-C₆ sustituido dado el caso de una a dos veces con alquilo C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂, flúor, cloro, trifluorometilo o cicloalquilo C₃-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, alquenil C₃-C₆-oxi, alquil C₁-C₆-tio, alquil C₁-C₆-sulfino, haloalcoxi C₁-C₆, haloalquenil C₃-C₆-oxi, nitro o ciano,
- 15 Y y Z representan independientemente uno de otro hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, cicloalquilo C₃-C₆ sustituido dado el caso de una a dos veces con alquilo C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂, flúor, cloro, trifluorometilo o cicloalquilo C₃-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, ciano, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, o representa uno de los restos (Het)-arilo,





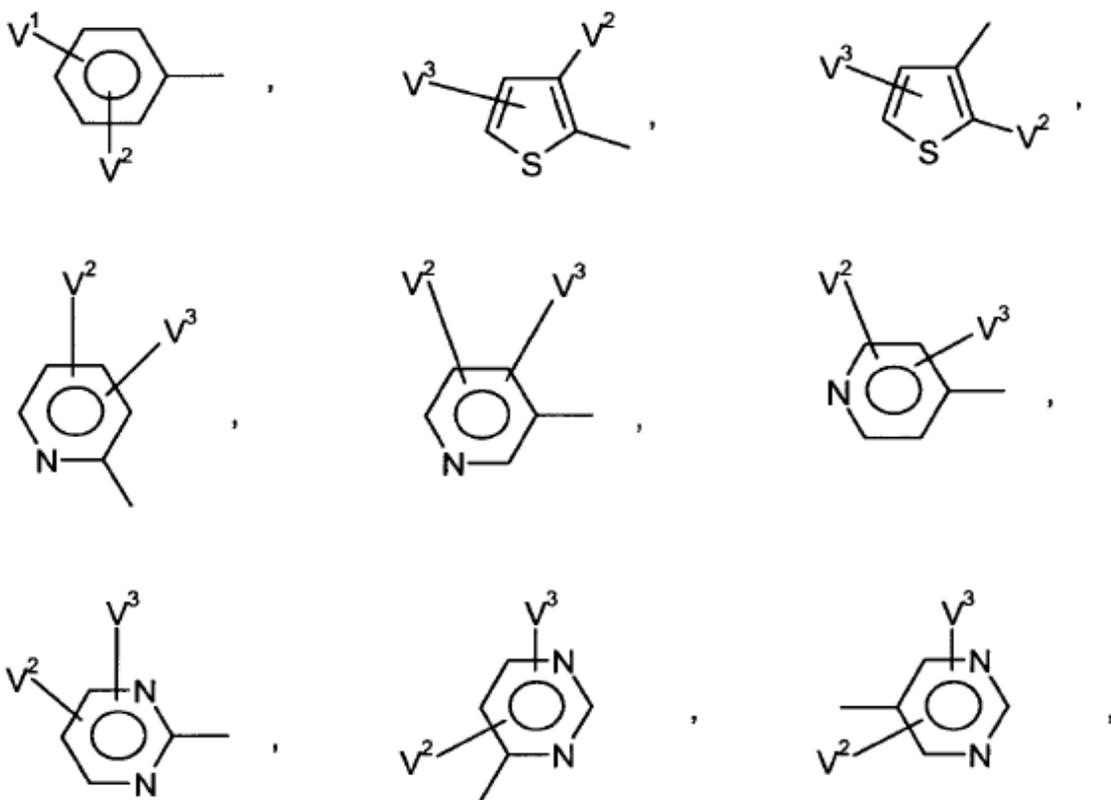
en donde en el caso de (Het)-arilo sólo uno de los restos Y o Z puede representar (Het)-arilo,

- 5 V^1 representa hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₆, alquil C₁-C₆-tio, alquil C₁-C₆-sulfinilo, alquil C₁-C₆-sulfonilo, haloalquilo C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, nitro, ciano o fenilo, fenoxi, fenoxi-alquilo C₁-C₄, fenil-alcoxi C₁-C₄, feniltioalquilo C₁-C₄ o fenil-alquil C₁-C₄-tio respectivamente sustituidos dado el caso una o varias veces con halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, nitro o ciano,
- V^2 y V^3 representan independientemente uno de otro hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄,
- 10 A representa alcoxi C₁-C₄ sustituido de una a siete veces con flúor, cloro, bromo y/o yodo o representa cicloalquil C₃-C₆-alcoxi C₁-C₂ sustituido de una a cinco veces con flúor, cloro y/o bromo, que puede estar sustituido dado el caso con alquilo C₁-C₂, haloalquilo C₁-C₂ o alcoxi C₁-C₂,
- D representa NH (1) u oxígeno (2),
- Q^1 y Q^2 representan independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₂ o alcoxi C₁-C₄,
- m representa los números 0 ó 1,
- 15 G representa hidrógeno (a) o representa uno de los grupos



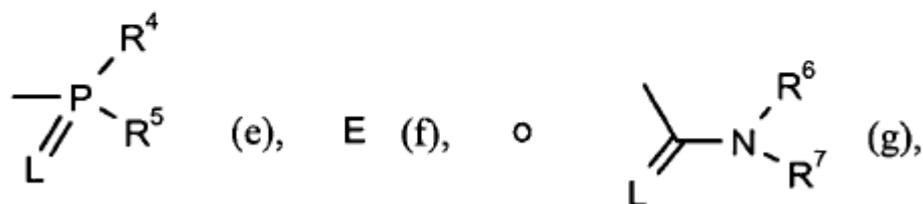
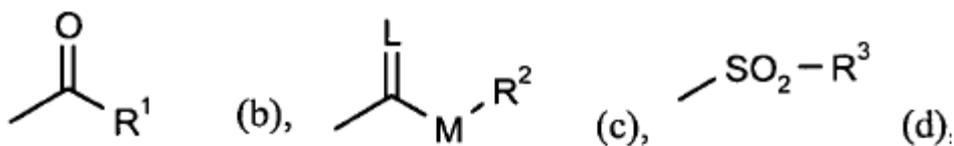
en los que

- E representa un ión metálico o un ión amonio,
- L representa oxígeno o azufre y
- M representa oxígeno o azufre,
- 5 R¹ representa alquilo C₁-C₂₀, alqueno C₂-C₂₀, alcoxi C₁-C₈-alquilo C₁-C₈, alquil C₁-C₈-tio-alquilo C₁-C₈ o poli-alcoxi C₁-C₈-alquilo C₁-C₈ respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno o ciano, o cicloalquilo C₃-C₈ sustituido dado el caso con halógeno, alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆, en donde dado el caso uno o dos grupos metileno no directamente adyacentes están reemplazados por oxígeno y/o azufre,
- 10 representa fenilo sustituido dado el caso con halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, alquil C₁-C₆-tio o alquil C₁-C₆-sulfonilo,
- representa fenil-alquilo C₁-C₆ sustituido dado el caso con halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆ o haloalcoxi C₁-C₆,
- representa hetarilo de 5 ó 6 miembros con uno o dos heteroátomos del grupo de oxígeno, azufre y nitrógeno sustituido dado el caso con halógeno o alquilo C₁-C₆,
- 15 representa fenoxi-alquilo C₁-C₆ sustituido dado el caso con halógeno o alquilo C₁-C₆ o
- representa hetariloxi-alquilo C₁-C₆ de 5 ó 6 miembros con uno o dos heteroátomos del grupo de oxígeno, azufre y nitrógeno sustituido dado el caso con halógeno, amino o alquilo C₁-C₆,
- R² representa alquilo C₁-C₂₀, alqueno C₂-C₂₀, alcoxi C₁-C₈-alquilo C₂-C₈ o poli-alcoxi C₁-C₈-alquilo C₂-C₈ respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno o ciano,
- 20 representa cicloalquilo C₃-C₈ sustituido dado el caso con halógeno, alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆ o
- representa fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆ o haloalcoxi C₁-C₆,
- R³ representa alquilo C₁-C₈ sustituido dado el caso con halógeno o fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, ciano o nitro,
- 25 R⁴ y R⁵ representan independientemente uno de otro alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, alquil C₁-C₈-amino, di-(alquil C₁-C₈)amino, alquil C₁-C₈-tio o alqueno C₃-C₈-tio, respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno, o fenilo, fenoxi o feniltio respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno, nitro, ciano, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, alquil C₁-C₄-tio, haloalquil C₁-C₄-tio, alquilo C₁-C₄ o haloalquilo C₁-C₄,
- 30 R⁶ y R⁷ representan independientemente uno de otro hidrógeno, representan alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₈, alcoxi C₁-C₈, alqueno C₃-C₈ o alcoxi C₁-C₈-alquilo C₂-C₈ respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno o ciano, fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno, alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₁-C₈ o alcoxi C₁-C₈, o juntos representan un resto alqueno C₃-C₆ sustituido dado el caso con alquilo C₁-C₆, en el que está reemplazado dado el caso un grupo metileno por oxígeno o azufre.
- 35 2. Compuestos de fórmula (I) según la reivindicación 1, en la que
- W representa hidrógeno, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alqueno C₂-C₄, alquino C₂-C₄, cicloalquilo C₃-C₆ sustituido dado el caso una vez con metilo, etilo, metoxi, flúor, cloro, trifluorometilo o ciclopropilo, alcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₂ o haloalcoxi C₁-C₄,
- 40 X representa cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alqueno C₂-C₄, alquino C₂-C₄, cicloalquilo C₃-C₆ sustituido dado el caso una vez con metilo, etilo, metoxi, flúor, cloro, trifluorometilo o ciclopropilo, alcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄ o ciano,
- Y y Z representan independientemente uno de otro hidrógeno, flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alqueno C₂-C₄, alquino C₂-C₄, cicloalquilo C₃-C₆ sustituido dado el caso una vez con metilo, etilo, metoxi, flúor, cloro, trifluorometilo o ciclopropilo, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, ciano, alqueno C₂-C₄, alquino C₂-C₄, o representa uno de los restos (Het)-arilo,
- 45

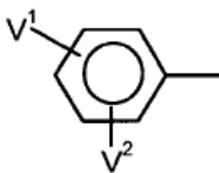


en donde en el caso de (Het)-arilo sólo uno de los restos Y o Z puede representar (Het)-arilo,

- 5 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 sustituido dado el caso 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 representan independientemente uno de otro 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 alcoxi C_1-C_4 sustituido de una a cinco veces con flúor, cloro, y/o bromo o representa cicloalquil C_3-C_6 -alcoxi C_1-C_2 sustituido de una a tres veces con flúor y/o cloro,
- 10 D representa NH (1) u oxígeno (2),
- Q^1 y Q^2 representan independientemente uno de otro hidrógeno, metilo, etilo, trifluorometilo, metoxi o etoxi,
- m representa los números 0 ó 1,
- G representa hidrógeno (a) o representa uno de los grupos

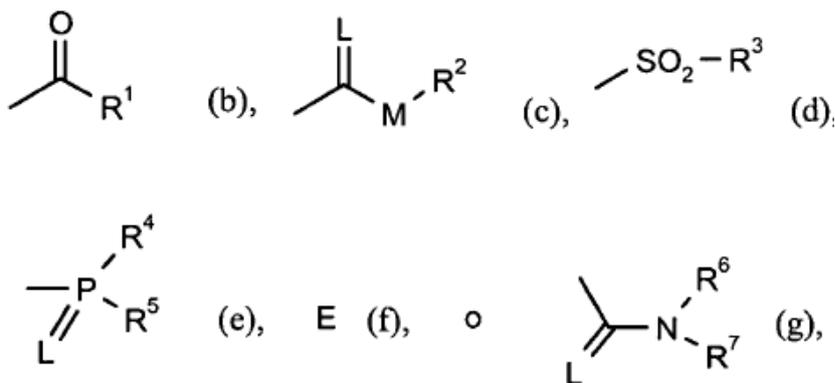


- E representa un ión metálico o un ión amonio,
- L representa oxígeno o azufre y
- M representa oxígeno o azufre,
- 5 R¹ representa alquilo C₁-C₁₆, alquenilo C₂-C₁₆, alcoxi C₁-C₆-alquilo C₁-C₄, alquil C₁-C₆-tio-alquilo C₁-C₄ o poli-alcoxi C₁-C₆-alquilo C₁-C₄ respectivamente sustituidos dado el caso de una a tres veces con flúor o cloro, o cicloalquilo C₃-C₇ sustituido dado el caso de una a dos veces con flúor, cloro, alquilo C₁-C₅ o alcoxi C₁-C₅, en el que dado el caso uno o dos grupos metileno no directamente adyacentes están reemplazados por oxígeno y/o azufre,
- 10 representa fenilo sustituido dado el caso de una a tres veces con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquil C₁-C₄-tio o alquil C₁-C₄-sulfonilo,
- representa fenil-alquilo C₁-C₄ sustituido dado el caso de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₃ o haloalcoxi C₁-C₃,
- representa pirazolilo, tiazolilo, piridilo, pirimidilo, furanilo o tienilo respectivamente sustituidos dado el caso de una a dos veces con flúor, cloro, bromo o alquilo C₁-C₄,
- 15 representa fenoxi-alquilo C₁-C₅ sustituido dado el caso de una a dos veces con flúor, cloro, bromo o alquilo C₁-C₄,
- representa piridiloxi-alquilo C₁-C₅, pirimidiloxi-alquilo C₁-C₅ o tiazoliloxi-alquilo C₁-C₅ respectivamente sustituidos dado el caso de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, amino o alquilo C₁-C₄,
- 20 R² representa con especial preferencia alquilo C₁-C₁₆, alquenilo C₂-C₁₆, alcoxi C₁-C₆-alquilo C₂-C₆ o poli-alcoxi C₁-C₆-alquilo C₂-C₆ respectivamente sustituidos dado el caso de una a tres veces con flúor o cloro,
- representa cicloalquilo C₃-C₇ sustituido dado el caso de una a dos veces con flúor, cloro, alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄ o
- representa fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso de una a tres veces con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃ o haloalcoxi C₁-C₃,
- 25 R³ representa alquilo C₁-C₆ sustituido dado el caso de una a tres veces con flúor o cloro o fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₂, haloalquilo C₁-C₂, ciano o nitro,
- R⁴ y R⁵ representan independientemente uno de otro alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, alquil C₁-C₆-amino, di-(alquil C₁-C₆)amino, alquil C₁-C₆-tio o alquenil C₃-C₄-tio, respectivamente sustituidos dado el caso de una a tres veces con flúor o cloro, o fenilo, fenoxi o feniltio respectivamente sustituidos dado el caso de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, nitro, ciano, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquil C₁-C₃-tio, haloalquil C₁-C₃-tio, alquilo C₁-C₃ o haloalquilo C₁-C₃,
- 30 R⁶ y R⁷ representan independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, alcoxi C₁-C₆, alquenilo C₃-C₆ o alcoxi C₁-C₆-alquilo C₂-C₆ respectivamente sustituidos dado el caso de una a tres veces con flúor o cloro, fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso de una a tres veces con flúor, cloro, bromo, haloalquilo C₁-C₅, alquilo C₁-C₅ o alcoxi C₁-C₅, o juntos representan un resto alquilenilo C₃-C₆ sustituido dado el caso con alquilo C₁-C₄, en el que está reemplazado dado el caso un grupo metileno por oxígeno o azufre.
- 35
- 40 3. Compuestos de 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, trifluorometilo, difluorometoxi, trifluorometoxi o ciano,
- 45 Y y Z representan independientemente uno de otro hidrógeno, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, vinilo, etinilo, propinilo, ciclopropilo, metoxi, trifluorometilo, trifluorometoxi, ciano o un resto fenilo,



en donde en el caso de fenilo sólo uno de los restos Y o Z puede representar fenilo,

- V¹ representa hidrógeno, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, terc-butilo, metoxi, etoxi, n-propoxi, iso-propoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi,
- V² representa hidrógeno, flúor, cloro, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, metoxi, etoxi o trifluorometilo,
- 5 A representa metoxi, epoxi, propoxi, butoxi o isobutoxi respectivamente sustituidos de una a tres veces con flúor y/o cloro o representa ciclopropilmetoxi o ciclopropiletoxi respectivamente sustituidos de una a tres veces con fluor y/o cloro,
- D representa NH (1) u oxígeno (2),
- Q¹ y Q² representan hidrógeno,
- m representa los números 1,
- 10 G representa hidrógeno (a) o uno de los grupos



en los que

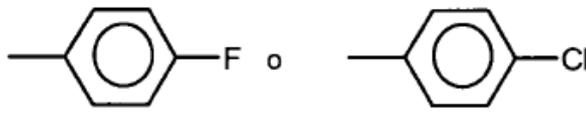
- E representa un ión metálico o un ión amonio,
- L representa oxígeno o azufre y
- 15 M representa oxígeno o azufre,
- R¹ representa alquilo C₁-C₁₀, alquenilo C₂-C₁₀, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₂, alquil C₁-C₄-tio-alquilo C₁-C₂ respectivamente sustituidos dado el caso de una a tres veces con flúor o cloro, o cicloalquilo C₃-C₆ sustituido dado el caso una vez con flúor, cloro, metilo, etilo o metoxi,
- 20 representa fenilo sustituido dado el caso 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 respectivamente sustituidos dado el caso una vez con cloro, bromo o metilo,
- R² representa alquilo C₁-C₁₀, alquenilo C₂-C₁₀ o alcoxi C₁-C₄-alquilo C₂-C₄ respectivamente sustituidos dado el caso de una a tres veces con flúor o cloro,
- 25 representa ciclopentilo o ciclohexilo,
- o representa fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso de una a dos veces con flúor, cloro, ciano, nitro, metilo, etilo, metoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi,
- R³ representa metilo, etilo, propilo o iso-propilo respectivamente sustituidos dado el caso de una a tres veces con flúor o cloro, o fenilo respectivamente sustituido dado el caso una vez con flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, iso-propilo, terc-butilo, metoxi, etoxi, iso-propoxi, trifluorometilo, trifluorometoxi, ciano o nitro,
- 30 R⁴ y R⁵ representan independientemente uno de otro alcoxi C₁-C₄ o alquil C₁-C₄-tio o representan fenilo, fenoxi o feniltio respectivamente sustituidos dado el caso una vez con flúor, cloro, bromo, nitro, ciano, metilo, metoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi,
- 35 R⁶ y R⁷ representan independientemente uno de otro hidrógeno, representan alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₆, alcoxi C₁-C₄, alquenilo C₃-C₄ o alcoxi C₁-C₄-alquilo C₂-C₄, representan fenilo sustituido dado el caso de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, metilo, metoxi o trifluorometilo, o juntos representan un resto alquilenilo C₅-C₆, en el que está reemplazado dado el caso un grupo metileno por oxígeno o azufre.

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

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

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

Y y Z representan independientemente uno de otro hidrógeno, cloro, bromo, metilo, metoxi, ciclopropilo o los restos



5 en donde en este caso sólo uno de los restos Y o Z puede representar un resto fenilo sustituido,

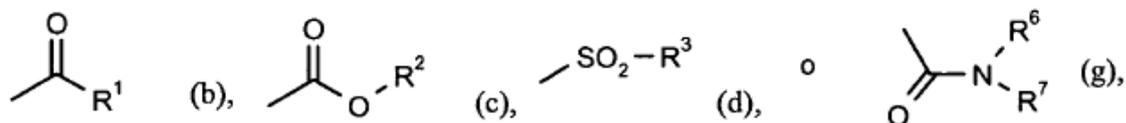
A representa metoxi, epoxi o propoxi respectivamente sustituidos de una a tres veces con flúor y/o cloro,

D representa NH (1) u oxígeno (2),

Q¹ y Q² representan hidrógeno,

m representa el número 1,

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



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

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

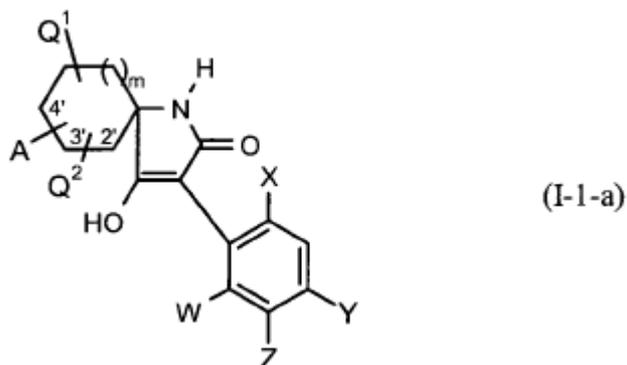
R² representa alquilo C₁-C₁₀, alquenilo C₂-C₁₀, o representa bencilo,

15 R³ representa metilo,

R⁶ y R⁷ representan juntos un resto alquilenilo C₅-C₆, en el que dado el caso está reemplazado un grupo metileno por oxígeno o azufre.

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

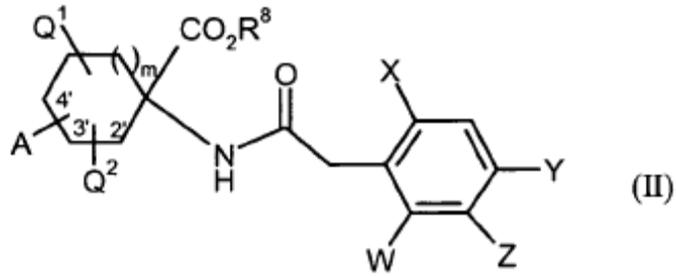
20 (A) compuestos de fórmula (I-1-a)



en la que

A, Q¹, Q², m, W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados,

25 se condensan intramolecularmente compuestos de fórmula (II)



en la que

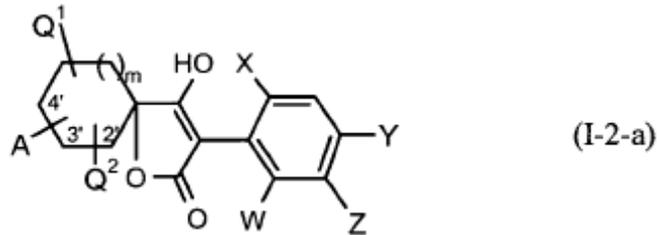
A, Q¹, Q², m, W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados,

y

5 R⁸ representa alquilo,

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

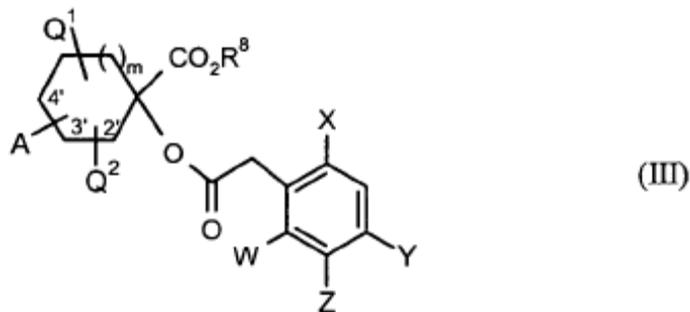
(B) compuestos de fórmula (I-2-a)



en la que

10 A, Q¹, Q², m, W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados,

se condensan intramolecularmente compuestos de fórmula (III)



en la que

A, Q¹, Q², m, W, X, Y, Z y R⁸ tienen los significados anteriormente dados,

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

(C) compuestos de fórmulas (I-1-b) a (I-2-b) mostradas anteriormente, en las que R¹, A, Q¹, Q², m, W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados, se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) mostradas anteriormente, en las que A, Q¹, Q², m, W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados, respectivamente

20 α) con compuestos de fórmula (IV)



en la que

R¹ tiene el significado dado anteriormente y

Hal representa halógeno

o

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



en la que

R¹ tiene el significado dado anteriormente,

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

10 (D) compuestos de fórmulas (I-1-c) a (I-2-c) mostradas anteriormente, en las que R², A, Q¹, Q², m, W, M, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados y L representa oxígeno, se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) mostradas anteriormente, en las que A, Q¹, Q², m, W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados, respectivamente

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

15 $R^2-M-CO-Cl \quad (VI)$

en la que

R² y M tienen los significados dados anteriormente,

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

20 (E) compuestos de fórmulas (I-1-c) a (I-2-c) mostradas anteriormente, en las que R², A, Q¹, Q², m, W, M, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados y L representa azufre, se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) mostradas anteriormente, en las que A, Q¹, Q², m, W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados, respectivamente

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



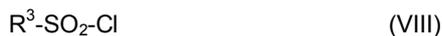
25 en la que

M y R² tienen los significados anteriormente dados,

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

30 (F) compuestos de fórmulas (I-1-d) a (I-2-d) mostradas anteriormente, en las que R³, A, W, Q¹, Q², m, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados, se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) mostradas anteriormente, en las que A, B, Q¹, Q², m, W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados, respectivamente

con cloruros de ácido sulfónico de fórmula (VIII)



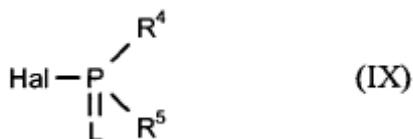
en la que

35 R³ tiene el significado anteriormente dado,

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

40 (G) compuestos de fórmulas (I-1-e) a (I-2-e) mostradas anteriormente, en las que L, R⁴, R⁵, A, Q¹, Q², m, W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados, se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) mostradas anteriormente, en las que A, Q¹, Q², m, W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados, respectivamente

con compuestos de fósforo de fórmula (IX)



en la que

L, R⁴ y R⁵ tienen los significados anteriormente dados y

Hal representa halógeno,

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

(H) compuestos de fórmulas (I-1-f) a (I-2-f) mostradas anteriormente, en las que E, A, Q¹, Q², m, W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados, se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a), en las que A, Q¹, Q², m, W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados, respectivamente

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



10

en las que

Me representa un metal mono- o divalente,

t representa los números 1 ó 2 y

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

15

dado el caso en presencia de un diluyente,

(I) compuestos de fórmulas (I-1-g) a (I-2-g) mostradas anteriormente, en las que L, R⁶, R⁷, A, Q¹, Q², m, W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados, se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) mostradas anteriormente, en las que A, Q¹, Q², m, W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados, respectivamente

20

α) con isocianatos o isotiocianatos de fórmula (XII)



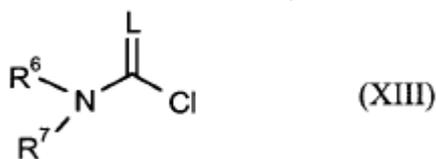
en la que

R⁶ y L tienen los significados anteriormente dados,

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

25

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



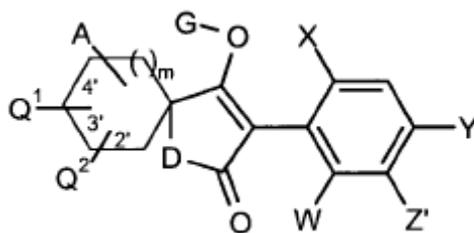
en la que

L, R⁶ y R⁷ tienen los significados anteriormente dados,

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

30

(Ja) compuestos de fórmulas (I-1a) a (I-2-g) mostradas anteriormente, en las que A, D, G, Q¹, Q², m, W, X, Y y Z tienen el significado anteriormente dado, se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a') a (I-2-g'), en las que A, D, G, Q¹, Q², m, W, X y Z tienen el significado citado anteriormente y Z' representa preferiblemente bromo o yodo,

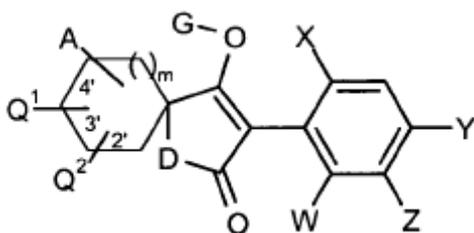


(I-1-a' a I-2-g')

y

(Jβ) compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-g) mostradas anteriormente, en las que A, D, G, Q¹, Q², m, W, X, Y y Z tienen el significado anteriormente dado, se acoplan compuestos de fórmulas (I-1-a'') a (I-2-g''), en las que A, D, G, Q¹, Q², m, W, X y Z tienen el significado citado anteriormente e Y' representa bromo o yodo,

5



(I-1-a'' a I-2-g'')

con derivados de (Het)-arilo capaces de acoplarse, de fórmulas (XVα) y (XVβ)



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

10

6. Agentes para combatir plagas y/o vegetaciones indeseadas, caracterizados por un contenido de al menos un compuesto de fórmula (I) según la reivindicación 1.

15

7. Procedimiento para combatir plagas animales y/o vegetaciones indeseadas, caracterizado porque se dejan actuar compuestos de fórmula (I) según la reivindicación 1 sobre plagas, vegetaciones indeseadas y/o su hábitat, excepto procedimientos para el tratamiento quirúrgico o terapéutico del cuerpo humano o animal.

20

8. Compuestos de fórmula (I) según la reivindicación 1 para combatir plagas animales y/o vegetaciones indeseadas.

9. Procedimiento para preparar agentes para combatir plagas y/o vegetaciones indeseadas, caracterizado porque se mezclan compuestos de fórmula (I) según la reivindicación 1 con diluyentes y/o sustancias tensioactivas.

25

10. Uso de compuestos de fórmula (I) según la reivindicación 1 para preparar agentes para combatir plagas y/o vegetaciones indeseadas.

11. Agentes que contienen una cantidad efectiva de una combinación de principios activos que comprende como componentes

30

(a') al menos un compuesto de fórmula (I) en la que A, D, G, Q¹, Q², m, W, X, Y y Z tienen el significado dado anteriormente

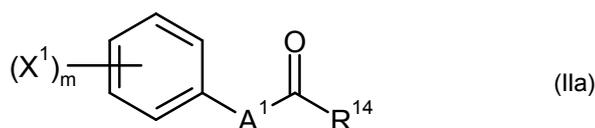
y

(b') al menos un compuesto de mejora de la tolerancia en plantas de cultivo del siguiente grupo de compuestos:

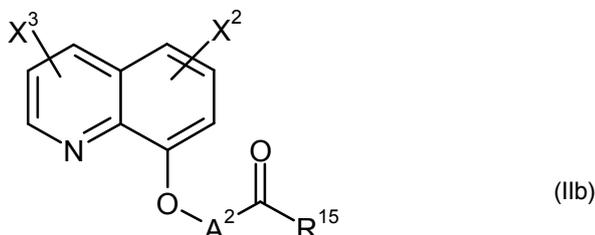
5 4-dicloroacetil-1-oxa-4-aza-espiro[4.5]-decano (AD-67, MON-4660), 1-dicloroacetil-hexahidro-3,3,8a-trimetil-pirrol[1,2-a]pirimidin-6(2H)-ona (diciclonona, BAS-145138), 4-dicloroacetil-3,4-dihidro-3-metil-2H-1,4-benzoxazina (benoxacor), éster 1-metilhexílico del ácido 5-cloroquinolin-8-oxiacético (cloquintocet-mexilo – véanse también
10 compuestos relacionados en los documentos EP-A-86750, EP-A-94349, EP-A-191736, EP-A-492366), 3-(2-clorobencil)-1-(1-metil-1-feniletil)urea (cumilurón), α -(cianometoxiimino)fenilacetónitrilo (ciometrinilo), ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), ácido 4-(2,4-diclorofenoxi)butírico (2,4-DB), 1-(1-metil-1-feniletil)-3-(4-metilfenil)urea (daimurón, dimrón), ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzoico (dicamba), éster S-1-metil-1-feniletilico del ácido piperidin-1-tiocarboxílico (dimepiperato), 2,2-dicloro-N-(2-oxo-2-(2-propenilamino)etil)-N-(2-propenil)acetamida (DKA-24), 2,2-dicloro-N,N-di-2-propenilacetamida (diclormida), 4,6-dicloro-2-fenil-pirimidina (fenclorim), éster etílico del ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-triclorometil-1H-1,2,4-triazol-3-carboxílico (fenclozazol-etilo – véanse también compuestos
15 relacionados en los documentos EP-A-174562 y EP-A-346620), éster fenilmetílico del ácido 2-cloro-4-trifluorometiltiazol-5-carboxílico (flurazol), 4-cloro-N-(1,3-dioxolan-2-ilmetoxi)- α -trifluoro-acetofenonoxima (fluxofenim), 3-dicloroacetil-5-(2-furanil)-2,2-dimetiloxazolidina (furilazol, MON-13900), 4,5-dihidro-5,5-difenil-3-isoxazolcarboxilato de etilo (isoxadifeno-etilo – véanse también compuestos relacionados en el documento WO-A-95/07897), 3,6-dicloro-2-metoxibenzoato de 1-(etoxicarbonil)etilo (lactidiclor), ácido (4-cloro-o-toliloxi)acético (MCPA), ácido 2-(4-cloro-o-toliloxi)propiónico (mecoprop), 1-(2,4-diclorofenil)-4,5-dihidro-5-metil-1H-pirazol-3,5-dicarboxilato de dietilo (mefenpir-di-etilo – véanse también compuestos relacionados en el documento WO-A-91/07874), 2-diclorometil-2-metil-1,3-dioxolano (MG-191), 1-oxa-4-azaespiro[4.5]decano-4-carboditioato de 2-propenilo (MG-838), anhídrido del ácido 1,8-naftálico, α -(1,3-dioxolan-2-ilmetoximino)fenilacetónitrilo (oxabetrinilo), 2,2-dicloro-N-(1,3-dioxolan-2-ilmetil)-N-(2-propenil)acetamida (PPG-1292), 3-dicloroacetil-2,2-dimetiloxazolidina (R-28725), 3-dicloroacetil-2,2,5-trimetiloxazolidina (R-29148), ácido 4-(4-cloro-o-tolil)butírico, ácido 4-(4-clorofenoxi)butírico, ácido difenilmetoxiacético, éster metílico del ácido difenilmetoxiacético, éster etílico del ácido difenilmetoxiacético, éster metílico del ácido 1-(2-clorofenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-carboxílico, éster etílico del ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-metil-1H-pirazol-3-carboxílico, éster etílico del ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-isopropil-1H-pirazol-3-carboxílico, éster etílico del ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-(1,1-dimetiletil)-1H-pirazol-3-carboxílico, éster etílico del ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-carboxílico (véanse también compuestos relacionados en los documentos EP-A-269806 y EP-A-333131), éster etílico del ácido 5-(2,4-diclorobencil)-2-isoxazolin-3-carboxílico, éster etílico del ácido 5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxílico, éster etílico del ácido 5-(4-fluorofenil)-5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxílico (véanse también compuestos
30 relacionados en el documento WO-A-91/08202), éster (1,3-dimetilbut-1-ilico) del ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-acético, éster 4-aliloxi-butílico del ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-acético, éster 1-aliloxi-prop-2-ilico del ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-acético, éster metílico del ácido 5-cloro-quinoxalin-8-oxi-acético, éster etílico del ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-acético, éster alílico del ácido 5-cloro-quinoxalin-8-oxi-acético, éster 2-oxoprop-1-ilico del ácido 5-cloro-quinolin-8-oxiacético, éster dietílico del ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-malónico, éster dialílico del ácido 5-cloro-quinoxalin-8-oxi-malónico, éster dietílico del ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-malónico (véanse también compuestos relacionados en el documento EP-A-582198), ácido 4-carboxicroman-4-ilacético (AC-304415, véase el documento EP-A-613618), ácido 4-clorofenoxi-acético, 3,3'-dimetil-4-metoxi-benzofenona, 1-bromo-4-clorometilsulfonilbenceno, 1-[4-(N-2-metoxibenzoilsulfamoil)fenil]-3-metilurea (alias N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida), 1-[4-(N-2-metoxibenzoilsulfamoil)fenil]-3,3-dimetil-urea, 1-[4-(N-4,5-dimetilbenzoilsulfamoil)fenil]-3-metil-urea, 1-[4-(N-naftilsulfamoil)fenil]-3,3-dimetil-urea, N-(2-metoxi-5-metilbenzoil)-4-(ciclopropilaminocarbonil)-bencenosulfonamida,

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

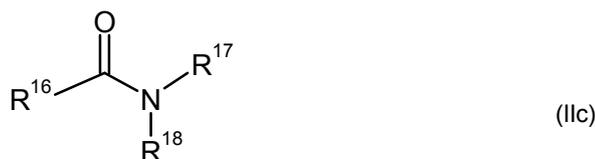
de fórmula general (IIa)



45 o de fórmula general (IIb)



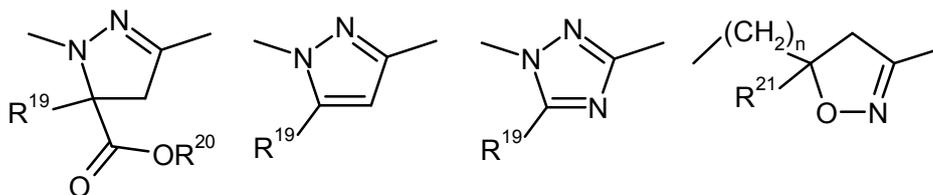
o de fórmula (IIc)



en las que

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

A¹ representa una de las agrupaciones heterocíclicas divalentes esquematizadas a continuación,



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

A² representa alcanodiilo de 1 ó 2 átomos de carbono sustituido dado el caso con alquilo C₁-C₄ y/o alcoxi C₁-C₄-carbonilo y/o alquenil C₁-C₄-oxicarbonilo,

R¹⁴ representa hidroxí, mercapto, amino, alcoxi C₁-C₆, alquil C₁-C₆-tio, alquil C₁-C₆-amino o di(alquil C₁-C₄)-amino,

10 R¹⁵ representa hidroxí, mercapto, amino, alcoxi C₁-C₇, alquil C₁-C₆-tio, alquenil C₁-C₆-oxi, alquenil C₁-C₆-oxialcoxi C₁-C₆, alquil C₁-C₆-amino o di(alquil C₁-C₄)-amino,

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

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

20 R¹⁸ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆ o alquinilo C₂-C₆ respectivamente sustituidos dado el caso con flúor, cloro y/o bromo, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₄, dioxolanilalquilo C₁-C₄, furilo, furilalquilo C₁-C₄, tienilo, tiazolilo, piperidinilo o fenilo sustituido dado el caso con flúor, cloro y/o bromo o alquilo C₁-C₄, R¹⁷ y R¹⁸ representan también conjuntamente alcano C₃-C₆-diilo u oxaalcano C₂-C₅-diilo respectivamente sustituidos dado el caso con alquilo C₁-C₄, fenilo, furilo, un anillo bencénico condensado, o con dos sustituyentes que forman conjuntamente con el átomo de C al que están unidos un carbociclo de 5 ó 6 miembros,

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

25 R²⁰ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆ o tri(alquil C₁-C₄)-sililo respectivamente sustituidos dado el caso con hidroxí, ciano, halógeno o alcoxi C₁-C₄,

R²¹ representa hidrógeno, ciano, halógeno o alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₆ o fenilo respectivamente sustituidos dado el caso con flúor, cloro y/o bromo,

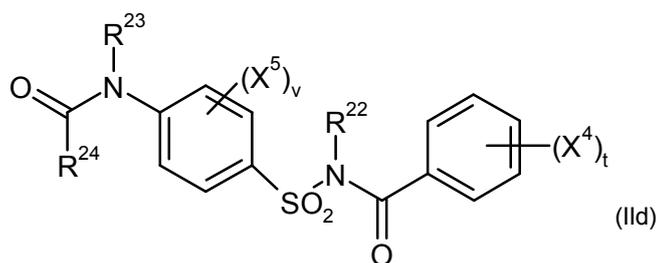
X¹ representa nitro, ciano, halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄,

X² representa hidrógeno, ciano, nitro, halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄,

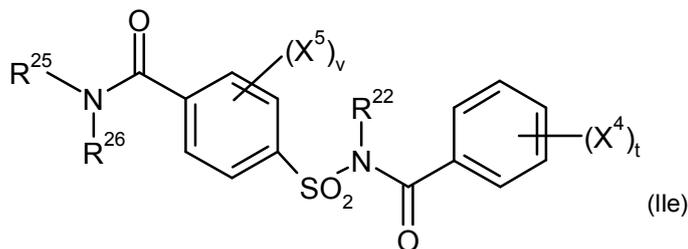
30 X³ representa hidrógeno, ciano, nitro, halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄,

y/o los compuestos siguientes definidos mediante las fórmulas generales

de fórmula general (II d)

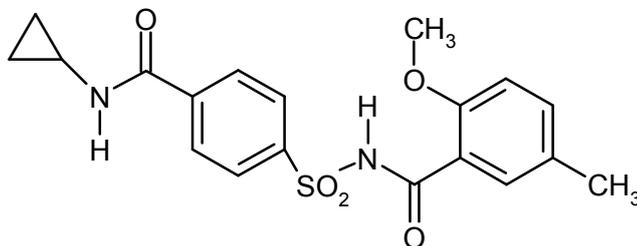


o de fórmula general (Ile)

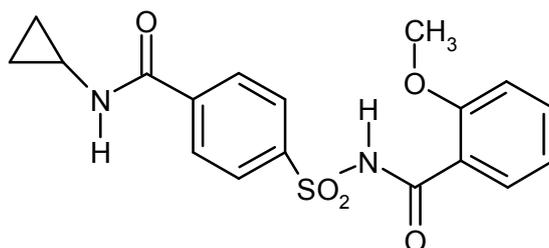


en las que

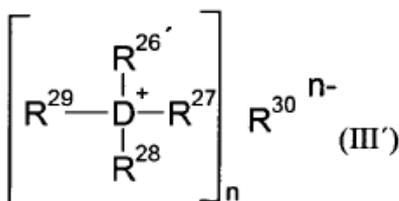
- t representa un número 0, 1, 2, 3, 4 ó 5,
- 5 v representa un número 0, 1, 2, 3, 4 ó 5,
- R²² representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄,
- R²³ representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄,
- R²⁴ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, alquil C₁-C₆-tio, alquil C₁-C₆-amino o di(alquil C₁-C₄)-amino respectivamente sustituidos dado el caso con ciano, halógeno o alcoxi C₁-C₄, o cicloalquilo C₃-C₆, cicloalquil C₃-C₆-oxi, cicloalquil C₃-C₆-tio o cicloalquil C₃-C₆-amino respectivamente sustituidos dado el caso con ciano, halógeno o alquilo C₁-C₄,
- 10 R²⁵ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆ sustituido dado el caso con ciano, hidroxilo, halógeno o alcoxi C₁-C₄, alqueno C₃-C₆ o alquino C₃-C₆ respectivamente sustituidos dado el caso con ciano o halógeno, o cicloalquilo C₃-C₆ sustituido dado el caso con ciano, halógeno o alquilo C₁-C₄,
- 15 R²⁶ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆ sustituido dado el caso con ciano, hidroxilo, halógeno o alcoxi C₁-C₄, alqueno C₃-C₆ o alquino C₃-C₆ respectivamente sustituidos dado el caso con ciano o halógeno, cicloalquilo C₃-C₆ sustituido dado el caso con ciano, halógeno o alquilo C₁-C₄, o fenilo sustituido dado el caso con nitro, ciano, halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄, o junto con R²⁵ representa alcano C₂-C₆-diilo u oxaalcano C₂-C₅-diilo respectivamente sustituidos dado el caso con alquilo C₁-C₄,
- 20 X⁴ representa nitro, ciano, carboxilo, carbamoilo, formilo, sulfamoilo, hidroxilo, amino, halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄, y
- X⁵ representa nitro, ciano, carboxilo, carbamoilo, formilo, sulfamoilo, hidroxilo, amino, halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄.
- 25 12. Agente según la reivindicación 11, en el que el compuesto de mejora de la tolerancia en plantas de cultivo se selecciona del siguiente grupo de compuestos:
- cloquintocet-mexilo, fenclorazol-etilo, isoxadifeno-etilo, mafenpir-dietilo, furilazol, fenclorim, cumilurón, dimrón o los compuestos



30 y



13. Agentes según una de las reivindicaciones 11 ó 12, en los que el compuesto de mejora de la tolerancia en plantas de cultivo es clointocet-mexilo.
- 5 14. Agentes según una de las reivindicaciones 11 ó 12, en los que el compuesto de mejora de la tolerancia en plantas de cultivo es mefenpir-dietilo.
15. Procedimiento para combatir vegetaciones indeseadas, caracterizado porque se deja actuar un agente según la reivindicación 11 sobre las plantas o su entorno.
- 10 16. Uso de un agente según la reivindicación 11 para combatir vegetaciones indeseadas.
17. Procedimiento para combatir vegetación indeseada, caracterizado porque se dejan actuar un compuesto de fórmula (I) según la reivindicación 1 y el compuesto de mejora de la tolerancia en plantas de cultivo según la reivindicación 11 separadamente en sucesión temporal cercana sobre las plantas o su entorno.
- 15 18. Composición que comprende
- al menos un compuesto de fórmula (I) según la reivindicación 1 o un agente según la reivindicación 11 y
 - al menos una sal de fórmula (III')
- 20



en la que

D representa nitrógeno o fósforo,

25 R^{26} , R^{27} , R^{28} y R^{29} representan independientemente unos de otros hidrógeno o alquilo C_1-C_8 respectivamente sustituido dado el caso o alquilleno C_1-C_8 una o varias veces insaturado, dado el caso sustituido, en donde los sustituyentes se pueden seleccionar de halógeno, nitro y ciano,

n representa 1, 2, 3 ó 4,

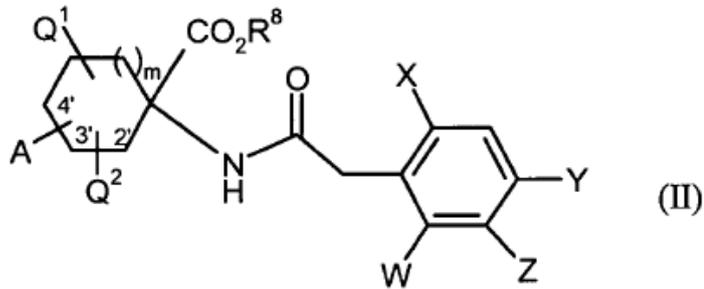
R^{30} representa un anión inorgánico u orgánico.

- 30 19. Composición según la reivindicación 18, caracterizada porque contiene al menos un agente favorecedor de la penetración.
20. Procedimiento para el aumento del efecto de plaguicidas y/o herbicidas que contienen un principio activo de fórmula (I) según la reivindicación 1 o un agente según la reivindicación 11, caracterizado porque se prepara el agente listo para uso (caldo de pulverización) usando una sal de fórmula (III') según la reivindicación 18.
- 35

21. Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque el caldo de pulverización se prepara usando un agente favorecedor de la penetración.

5

22. Compuestos de fórmula (II)

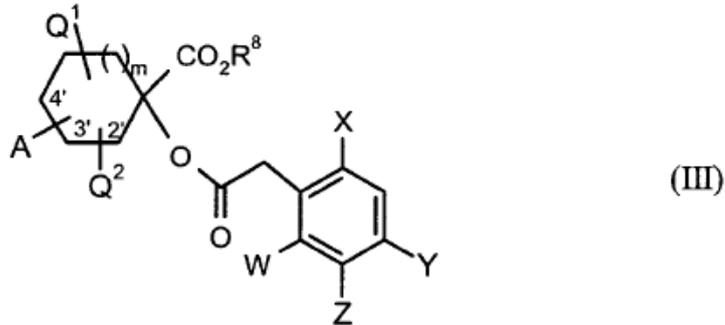


en la que

A, m, Q¹, Q², W, X, Y y Z tienen el significado dado anteriormente.

10

23. Compuestos de fórmula (III)

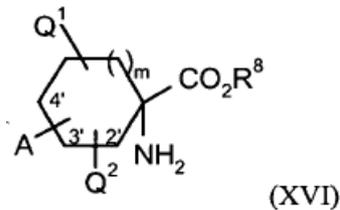


en la que

A, m, Q¹, Q², W, X, Y, Z y R⁸ tienen el significado dado anteriormente.

15

24. Compuestos de fórmula (XVI)

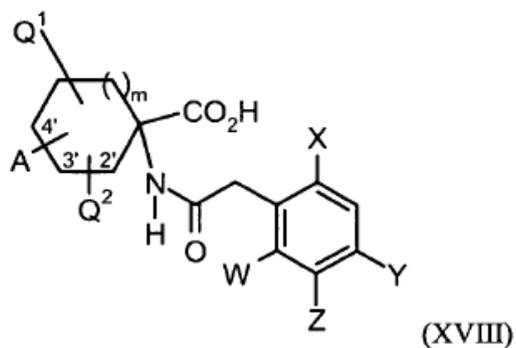


en la que

A, m, Q¹, Q² y R⁸ tienen el significado dado anteriormente.

20

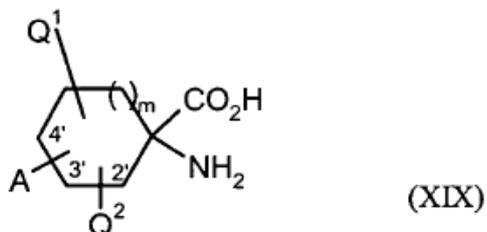
25. Compuestos de fórmula (XVIII)



en la que

A, Q¹, Q², m, W, X, Y y Z tienen el significado dado anteriormente.

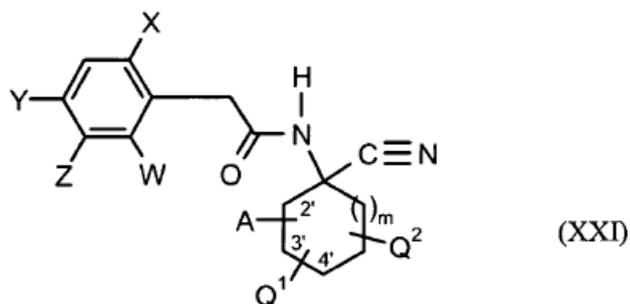
- 5 26. Compuestos de fórmula (XIX)



en la que

A, m, Q¹ y Q² tienen el significado dado anteriormente.

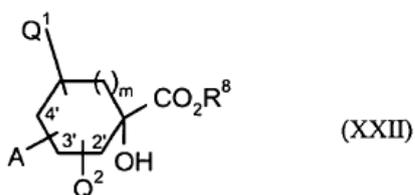
- 10 27. Compuestos de fórmula (XXI)



en la que

A, m, Q¹, Q², W, X, Y y Z tienen el significado dado anteriormente.

- 15 28. Compuestos de fórmula (XXII)



en la que

A, m, Q¹, Q² y R⁸ tienen el significado dado anteriormente.

29. Compuestos de fórmula (XXIII-1)

