

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 545 113**

51 Int. Cl.:

C07D 471/10 (2006.01)

C07D 211/94 (2006.01)

A01N 43/90 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.02.2011 E 11704433 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2015 EP 2534147**

54 Título: **Derivados de ácido tetrámico sustituidos de manera espiroheterocíclica**

30 Prioridad:

10.02.2010 US 303069 P

10.02.2010 EP 10153199

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

08.09.2015

73 Titular/es:

BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH

(100.0%)

Alfred-Nobel-Strasse 10

40789 Monheim, DE

72 Inventor/es:

FISCHER, REINER;

VOERSTE, ARND;

HÄUSER-HAHN, ISOLDE;

LEHR, STEFAN;

GATZWEILER, ELMAR;

GÖRGENS, ULRICH y

HEINEMANN, INES

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

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

ES 2 545 113 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 sustituidos de manera espiroheterocíclica

La presente invención se refiere a nuevos derivados de ácido tetrámico sustituidos de manera espiroheterocíclica, a varios procedimientos para su preparación y a su uso como pesticidas y/o herbicidas y/o fungicidas. También son objeto de la invención agentes herbicidas de manera selectiva que contienen por un lado derivados de ácido tetrámico sustituidos de manera espiroheterocíclica y por otro lado un compuesto que mejora la compatibilidad con plantas de cultivo.

La presente invención se refiere además al aumento de la acción de agentes fitosanitarios que contienen en particular derivados de ácido tetrámico sustituidos de manera espiroheterocíclica, mediante la adición de sales de amonio o fosfonio y dado el caso agentes que favorecen la penetración, a los correspondientes agentes, a procedimientos para su preparación y a su uso en la protección de plantas como insecticidas y/o acaricidas y/o fungicidas y/o para impedir el crecimiento de plantas no deseado.

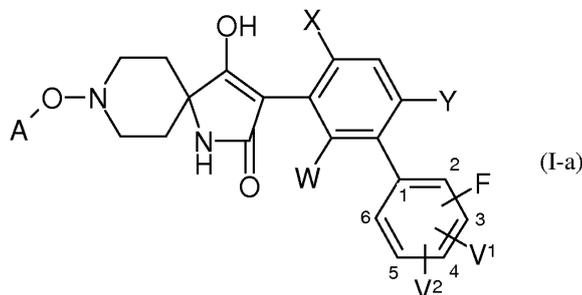
De 3-acil-pirrolidin-2,4-dionas se han descrito previamente propiedades farmacéuticas (véase Suzuki *et al.* Chem. Pharm. Bull. 15 1120 (1967)). Además se sintetizaron N-fenilpirrolidin-2,4-dionas por R. Schmierer y H. Mildenberger (Liebigs Ann. Chem. 1985, 1095). Una actividad biológica de estos compuestos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

En los documentos EP-A-0 262 399 y GB-A-2 266 888 se dan a conocer compuestos estructurados de manera similar (3-aril-pirrolidin-2,4-dionas), de los cuales no se ha conocido sin embargo ninguna acción herbicida, insecticida o acaricida. Se conocen con acción herbicida, insecticida o acaricida derivados de 3-aril-pirrolidin-2,4-diona bicíclicos, no sustituidos (documentos EP-A-355 599, EP-A-415 211 y JP-A-12-053 670) así como derivados de 3-aril-pirrolidin-2,4-diona monocíclicos sustituidos (documentos EP-A-377 893, EP-A-442 077 y WO 10/066 780).

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 95/01 971, WO 95/26 954, WO 95/20 572, EP-A-0 668 267, WO 96/25 395, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/36868, WO 97/43275, WO 98/05638, WO 98/06721, WO 98/25928, WO 99/24437, 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 05/049569, WO 05/066125, WO 05/092897, WO 06/000355, WO 06/029799, WO 06/056281, WO 06/056282, WO 06/089633, WO 07/048545, DEA 102 00505 9892, WO 07/073856, WO 07/096058, WO 07/121868, WO 07/140881, WO 08/067873, WO 08/067910, WO 08/067911, WO 08/138551, WO 09/015801, WO 09/039975, WO 09/049851, WO 09/115262, WO 10/052161, WO 10/063670, WO 10/063378, WO 10/102758). Además se conocen 1-H-arilpirrolidin-2,4-dionas cetal-sustituidas por el documento WO 99/16748 y aril-pirrolidindionas (espiro)-cetal-sustituidas N-alcoxi-alcoxi-sustituidas por el documento JP-A-14 205 984 y Ito M. *et al.* Bioscience, Biotechnology and Biochemistry 67, 1230-1238, (2003). La adición de sustancias protectoras a cetoenoles se conoce igualmente en principio por el documento WO 03/013249. Además se conocen por el documento WO 06/024411 agentes herbicidas que contienen cetoenoles.

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

Se encontraron ahora nuevos compuestos de fórmula (I-a)



en la que
A, W, X, Y, V¹ y V² tienen los siguientes significados

ES 2 545 113 T3

Tabla 1

A	W	X	Y	F	V ¹	V ²
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	2	H	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	3	H	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	4	H	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	2	4-F	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	2	4-Cl	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	2	4-CH ₃	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	2	4-OCH ₃	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	3	4-F	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	3	4-Cl	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	3	4-CH ₃	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	3	4-OCH ₃	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	4	3-Cl	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	4	3-CH ₃	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	4	3-OCH ₃	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	2	4-F	5-F
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	2	4-F	6-F
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	2	4-Cl	5-F
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	2	5-Cl	4-F
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	3	4-F	5-F
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2	H	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	3	H	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4	H	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2	4-F	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2	4-Cl	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2	4-CH ₃	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2	4-OCH ₃	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	3	4-F	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	3	4-Cl	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	3	4-CH ₃	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	3	4-OCH ₃	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4	3-Cl	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4	3-CH ₃	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4	3-OCH ₃	H

(continuación)

A	W	X	Y	F	V ¹	V ²
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2	4-F	5-F
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2	4-F	6-F
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2	4-Cl	5-F
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2	5-Cl	4-F
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	3	4-F	5-F

Tabla 2 W, X, Y, F, V¹ y V² tal como se indica en la tabla 1, A = C₂H₅

Tabla 3 W, X, Y, F, V¹ y V² tal como se indica en la tabla 1, A = C₃H₇

W	X	Y	F	V ¹	V ²	A
Cl	OCH ₃	H	4	H	H	C ₂ H ₅
CH ₃	C ₂ H ₅	H	4	H	H	CH ₃
CH ₃	C ₂ H ₅	H	4	H	H	C ₂ H ₅
Cl	OCH ₃	H	4	H	H	CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	4	3-F	H	C ₂ H ₅
CH ₃	CH ₃	H	4	3-F	H	CH ₃

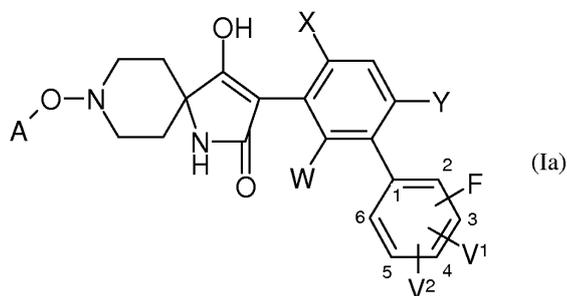
5

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

10

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

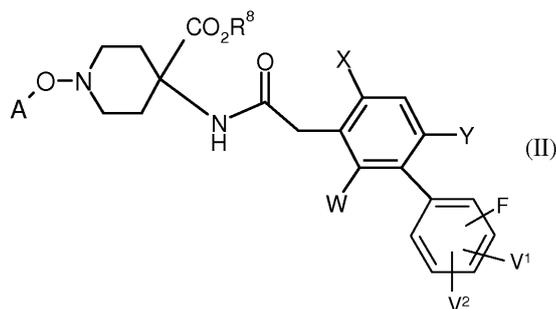
(A) se obtienen compuestos de fórmula (I-a)



15

en la que
A, W, X, Y, V¹ y V² tienen los significados indicados anteriormente,
cuando se condensan intramolecularmente

compuestos de fórmula (II)



en la que

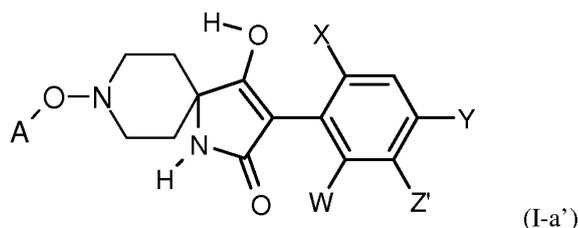
A, W, X, Y, V¹ y V² tienen los significados indicados anteriormente,

y

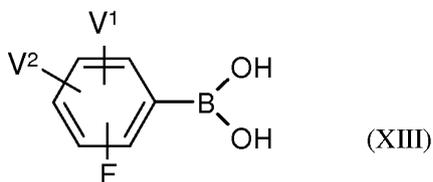
- 5 R⁸ representa alquilo (preferentemente alquilo C₁-C₆),
en presencia de un diluyente y en presencia de una base.

Además se encontró

- 10 (I) que se obtienen compuestos de la fórmula mostrada anteriormente (I-a), en la que A, W, X, Y, V¹ y V² tienen el significado indicado anteriormente, cuando se acoplan compuestos de fórmula (I-a'), en la que A, W, X e Y tienen el significado mencionado anteriormente y Z' representa preferentemente bromo o yodo



con derivados de (het)arilo con capacidad de acoplamiento, por ejemplo ácidos fenilborónicos de fórmulas (XIII)



- 15 en la que V¹ y V² tienen los significados indicados anteriormente
o sus ésteres en presencia de un disolvente, en presencia de un catalizador (por ejemplo complejos de Pd) y en presencia de una base (por ejemplo carbonato de sodio, fosfato de potasio).

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

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

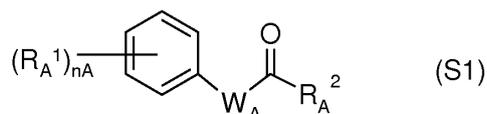
- 25 Son también objeto de la invención agentes herbicidas selectivos que contienen un contenido eficaz de una combinación de principios activos que comprende como componentes

a') al menos un compuesto de fórmula (I-a), en la que A, W, X, Y, V¹ y V² tienen el significado indicado anteriormente

y

- 30 (b') al menos un compuesto que mejora la compatibilidad con las plantas de cultivo (sustancias protectoras).
Las sustancias protectoras se seleccionan preferentemente del grupo que está compuesto por:

S1) compuestos de fórmula (S1),

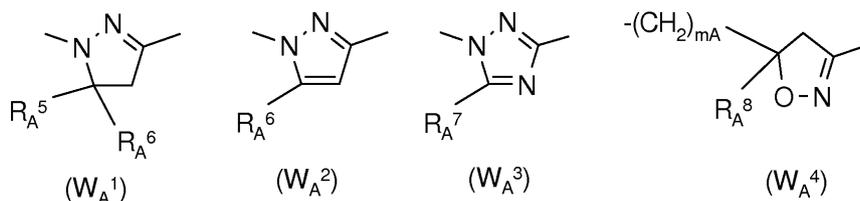


en la que los símbolos e índices tienen los siguientes significados:

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

R_A^1 es halógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxilo (C₁-C₄), nitro o haloalquilo (C₁-C₄);

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



10 m_A es 0 o 1;

R_A^2 es OR_A^3 , SR_A^3 o $NR_A^3R_A^4$ o un heterociclo de 3 a 7 miembros saturado o insaturado con al menos un átomo de N y hasta 3 heteroátomos, preferentemente del grupo de O y S, que está unido a través del átomo de N con el grupo carbonilo en (S1) y no está sustituido o está sustituido con restos del grupo alquilo (C₁-C₄), alcoxilo (C₁-C₄) o fenilo dado el caso sustituido, preferentemente un resto de fórmula OR_A^3 , NHR_A^4 o $N(CH_3)_2$, en particular de fórmula OR_A^3 ;

15 R_A^3 es hidrógeno o un resto de hidrocarburo alifático no sustituido o sustituido, preferentemente con un total de 1 a 18 átomos de C;

R_A^4 es hidrógeno, alquilo (C₁-C₆), alcoxilo (C₁-C₆) o fenilo sustituido o no sustituido;

20 R_A^5 es H, alquilo (C₁-C₈), haloalquilo (C₁-C₈), alcoxil(alquilo) (C₁-C₈), ciano o $COOR_A^9$, en el que R_A^9 es hidrógeno, alquilo (C₁-C₈), haloalquilo (C₁-C₈), alcoxil(alquilo) (C₁-C₄), hidroxialquilo (C₁-C₆), cicloalquilo (C₃-C₁₂) o tri-alquil(C₁-C₄)-sililo;

R_A^6 , R_A^7 , R_A^8 son de manera igual o distinta hidrógeno, alquilo (C₁-C₈), haloalquilo (C₁-C₈), cicloalquilo (C₃-C₁₂) o fenilo sustituido o no sustituido;

25 preferentemente:

a) compuestos del tipo del ácido diclorofenilpirazolin-3-carboxílico (S1^a), preferentemente compuestos tales como ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-(etoxicarbonil)-5-metil-2-pirazolin-3-carboxílico, éster etílico del ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-(etoxicarbonil)-5-metil-2-pirazolin-3-carboxílico (S1-1) ("mefenpir-dietilo"), y compuestos relacionados, tal como se describen en el documento WO-A-91/07874;

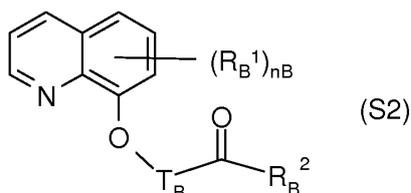
30 b) derivados del ácido diclorofenilpirazolcarboxílico (S1^b), preferentemente compuestos tales como éster etílico del ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-metil-pirazol-3-carboxílico (S1-2), éster etílico del ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-isopropil-pirazol-3-carboxílico (S1-3), éster etílico del ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-(1,1-dimetil-etil)pirazol-3-carboxílico (S1-4) y compuestos relacionados, tal como se describen en los documentos EP-A-333 131 y EP-A-269 806;

35 c) derivados del ácido 1,5-difenilpirazol-3-carboxílico (S1^c), preferentemente compuestos tales como éster etílico del ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-fenilpirazol-3-carboxílico (S1-5), éster metílico del ácido 1-(2-clorofenil)-5-fenilpirazol-3-carboxílico (S1-6) y compuestos relacionados tal como se describen por ejemplo en el documento EP-A-268554;

40 d) compuestos del tipo de los ácidos triazolcarboxílicos (S1^d), preferentemente compuestos tales como éster etílico de fenclozazol, es decir éster etílico del ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-triclorometil-(1H)-1,2,4-triazol-3-carboxílico (S1-7), y compuestos relacionados tal como se describen en los documentos EP-A-174 562 y EP-A-346 620;

5 e) compuestos del tipo del ácido 5-bencil- o 5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxílico o del ácido 5,5-difenil-2-isoxazolin-3-carboxílico (S1^e), preferentemente compuestos tales como éster etílico del ácido 5-(2,4-diclorobencil)-2-isoxazolin-3-carboxílico (S1-8) o éster etílico del ácido 5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxílico (S1-9) y compuestos relacionados tal como se describen en el documento WO-A-91/08202 o ácido 5,5-difenil-2-isoxazolin-carboxílico (S1-10) o éster etílico del ácido 5,5-difenil-2-isoxazolin-carboxílico (S1-11) (“isoxadifeno-etilo”) o éster n-propílico del ácido 5,5-difenil-2-isoxazolin-carboxílico (S1-12) o el éster etílico del ácido 5-(4-fluorofenil)-5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxílico (S1-13), tal como se describen en la solicitud de patente WO-A-95/07897.

S2) derivados de quinolina de fórmula (S2),



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

R_B¹ es halógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxilo (C₁-C₄), nitro o haloalquilo (C₁-C₄);

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

15 R_B² es OR_B³, SR_B³ o NR_B³R_B⁴ o un heterociclo de 3 a 7 miembros saturado o insaturado con al menos un átomo de N y hasta 3 heteroátomos, preferentemente del grupo de O y S, que está unido a través del átomo de N con el grupo carbonilo en (S2) y está no sustituido o está sustituido con restos del grupo alquilo (C₁-C₄), alcoxilo (C₁-C₄) o fenilo dado el caso sustituido, preferentemente un resto de fórmula OR_B³, NHR_B⁴ o N(CH₃)₂, en particular de fórmula OR_B³;

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

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

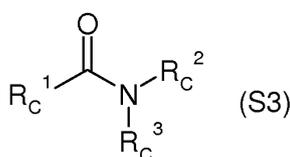
T_B es una cadena de alcanodiilo (C₁ o C₂), que está no sustituida o sustituida con uno o dos restos alquilo (C₁-C₄) o con [alcoxi(C₁-C₃)]-carbonilo;

preferentemente:

25 a) compuestos del tipo del ácido 8-quinolinoxiacético (S2^a), preferentemente éster 1-metilhexílico del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (“cloquintocet-mexilo”) (S2-1), éster (1,3-dimetil-but-1-ílico) del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (S2-2), éster 4-aliloxi-butílico del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (S2-3), éster 1-aliloxi-prop-2-ílico del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (S2-4), éster etílico del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (S2-5), éster metílico del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (S2-6), éster alílico del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (S2-7), éster 2-(2-propiliden-iminoxi)-1-etílico del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (S2-8), éster 2-oxo-prop-1-ílico del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (S2-9) y compuestos relacionados tal como se describen en los documentos EP-A-86 750, EP-A-94 349 y EP-A-191 736 o EP-A-0 492 366, así como ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (S2-10), sus hidratos y sales, por ejemplo sus sales de litio, de sodio, de potasio, de calcio, de magnesio, de aluminio, de hierro, de amonio, de amonio cuaternario, de sulfonio o de fosfonio tal como se describen en el documentos WO-A-2002/34048;

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

40 S3) compuestos de fórmula (S3)



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

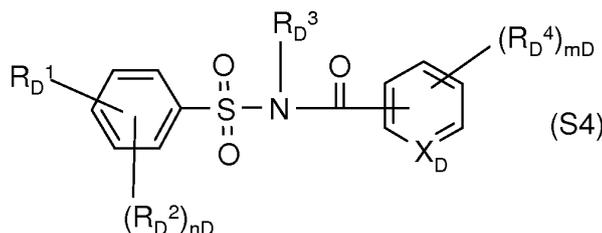
RC¹ es alquilo (C₁-C₄), haloalquilo (C₁-C₄), alqueno (C₂-C₄), haloalqueno (C₂-C₄), cicloalquilo (C₃-C₇), preferentemente diclorometilo;

RC², RC³ son de manera igual o distinta hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), alqueno (C₂-C₄), alquino (C₂-C₄), haloalquilo (C₁-C₄), haloalqueno (C₂-C₄), alquil(C₁-C₄)-carbamoil-alquilo (C₁-C₄), alquenoil(C₂-C₄)-carbamoil-alquilo (C₁-C₄), alcoxi(C₁-C₄)-alquilo (C₁-C₄), dioxolanil-alquilo (C₁-C₄), tiazolilo, furilo, furilalquilo, tienilo, piperidilo, fenilo sustituido o no sustituido, o RC² y RC³ forman juntos un anillo heterocíclico sustituido o no sustituido, preferentemente un anillo de oxazolidina, de tiazolidina, de piperidina, de morfolina, de hexahidropirimidina o de benzoxazina;

preferentemente:

principios activos del tipo de las dicloroacetamidas, que con frecuencia se usan como sustancias protectoras de pre-emergencia (sustancias protectoras eficaces en suelo), tales como por ejemplo "dicloromida" (N,N-dialil-2,2-dicloroacetamida) (S3-1), "R-29148" (3-dicloroacetil-2,2,5-trimetil-1,3-oxazolidina) de la empresa Stauffer (S3-2), "R-28725" (3-dicloroacetil-2,2,-dimetil-1,3-oxazolidina) de la empresa Stauffer (S3-3), "benoxacor" (4-dicloroacetil-3,4-dihidro-3-metil-2H-1,4-benzoxazina) (S3-4), "PPG-1292" (N-alil-N-[(1,3-dioxolan-2-il)-metil]-dicloroacetamida) de la empresa PPG Industries (S3-5), "DKA-24" (N-alil-N-[(alilaminocarbonil)metil]-dicloroacetamida) de la empresa Sagro-Chem (S3-6), "AD-67" o "MON 4660" (3-dicloroacetil-1-oxa-3-aza-espiro[4,5]decano) de la empresa Nitrokemia o Monsanto (S3-7), "TI-35" (1-dicloroacetil-azepan) de la empresa TRI-Chemical RT (S3-8), "diclonona" (diclonona) o "BAS145138" o "LAB145138" (S3-9) (3-dicloroacetil-2,5,5-trimetil-1,3-diazabicyclo[4.3.0]nonano) de la empresa BASF, "furalazol" o "MON13900" ((RS)-3-dicloroacetil-5-(2-furil)-2,2-dimetil-oxazolidina) (S3-10); así como su isómero (R) (S3-11).

S4) N-acilsulfonamidas de fórmula (S4) y sus sales,



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

X_D es CH o N;

R_D¹ es CO-NR_D⁵R_D⁶ o NHCO-R_D⁷;

R_D² es halógeno, haloalquilo (C₁-C₄), haloalcoxilo (C₁-C₄), nitro, alquilo (C₁-C₄), alcoxilo (C₁-C₄), alquil(C₁-C₄)-sulfonilo, alcoxi(C₁-C₄)-carbonilo o alquil(C₁-C₄)-carbonilo;

R_D³ es hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), alqueno (C₂-C₄) o alquino (C₂-C₄);

R_D⁴ es halógeno, nitro, alquilo (C₁-C₄), haloalquilo (C₁-C₄), haloalcoxilo (C₁-C₄), cicloalquilo (C₃-C₆), fenilo, alcoxilo (C₁-C₄), ciano, alquil(C₁-C₄)tio, alquil(C₁-C₄)sulfonilo, alquil(C₁-C₄)-sulfonilo, alcoxi(C₁-C₄)-carbonilo o alquil(C₁-C₄)-carbonilo;

R_D⁵ es hidrógeno, alquilo (C₁-C₆), cicloalquilo (C₃-C₆), alqueno (C₂-C₆), alquino (C₂-C₆), cicloalqueno (C₅-C₆), fenilo o heterociclilo de 3 a 6 miembros que contiene v_D heteroátomos del grupo de nitrógeno, oxígeno y azufre, estando sustituidos los siete últimos restos mencionados con v_D sustituyentes del grupo de halógeno, alcoxilo (C₁-C₆), haloalcoxilo (C₁-C₆), alquilsulfonilo (C₁-C₂), alquilsulfonilo (C₁-C₂), cicloalquilo (C₃-C₆), alcoxi(C₁-C₄)-carbonilo, alquil(C₁-C₄)-carbonilo y fenilo y en el caso de restos cíclicos también alquilo (C₁-C₄) y haloalquilo (C₁-C₄);

R_D⁶ es hidrógeno, alquilo (C₁-C₆), alqueno (C₂-C₆) o alquino (C₂-C₆), estando sustituidos los tres últimos restos mencionados con v_D restos del grupo de halógeno, hidroxilo, alquilo (C₁-C₄), alcoxilo (C₁-C₄) y alquil(C₁-C₄)tio, o

R_D⁵ y R_D⁶ junto con el átomo de nitrógeno al que llevan forman un resto pirrolidinilo o piperidinilo;

R_D⁷ es hidrógeno, alquil(C₁-C₄)amino, di-alquil(C₁-C₄)amino, alquilo (C₁-C₆), cicloalquilo (C₃-C₆), estando sustituidos los 2 últimos restos mencionados con v_D sustituyentes del grupo de halógeno,

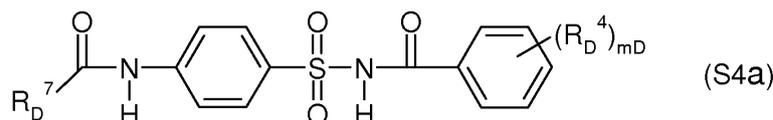
alcoxilo (C₁-C₄), haloalcoxilo (C₁-C₆) y alquil(C₁-C₄)tio y en el caso de restos cíclicos también alquilo (C₁-C₄) y haloalquilo (C₁-C₄);

n_D es 0, 1 o 2;

m_D es 1 o 2;

5 v_D es 0, 1, 2 o 3;

de las que se prefieren compuestos del tipo de las N-acilsulfonamidas, por ejemplo de la siguiente fórmula (S4^a), que se conocen por ejemplo por el documento WO-A-97/45016



en la que

10 R_D⁷ significa alquilo (C₁-C₆), cicloalquilo (C₃-C₆), estando sustituidos los 2 últimos restos mencionados con v_D sustituyentes del grupo de halógeno, alcoxilo (C₁-C₄), haloalcoxilo (C₁-C₆) y alquil(C₁-C₄)tio y en el caso de restos cíclicos también alquilo (C₁-C₄) y haloalquilo (C₁-C₄);

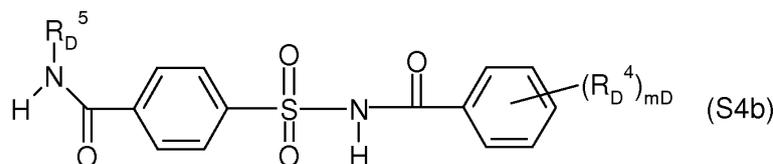
R_D⁴ significa halógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxilo (C₁-C₄), C_{F3};

m_D significa 1 o 2;

15 v_D es 0, 1, 2 o 3;

así como

amidas del ácido acilsulfamoilbenzoico, por ejemplo de la siguiente fórmula (S4^b), que se conocen por ejemplo por el documento WO-A-99/16744,



20 por ejemplo aquéllas en las que

es R_D⁵ = ciclopropilo y (R_D⁴) = 2-OMe ("cipro sulfamidas", S4-1),

es R_D⁵ = ciclopropilo y (R_D⁴) = 5-Cl-2-OMe (S4-2),

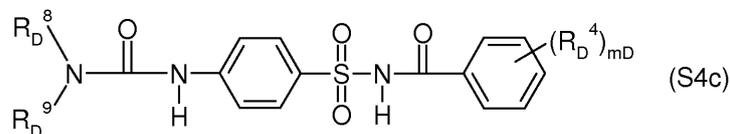
es R_D⁵ = etilo y (R_D⁴) = 2-OMe (S4-3),

es R_D⁵ = isopropilo y (R_D⁴) = 5-Cl-2-OMe (S4-4) y

25 es R_D⁵ = isopropilo y (R_D⁴) = 2-OMe (S4-5)

así como

compuestos del tipo de las N-acilsulfamoilfenilureas de fórmula (S4^c), que se conocen por ejemplo por el documento EP-A-365484,



30 en la que

R_D⁸ y R_D⁹ independientemente entre sí significan hidrógeno, alquilo (C₁-C₈), cicloalquilo (C₃-C₈), alquenilo (C₃-C₆), alquinilo (C₃-C₆),

R_D⁴ significa halógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxilo (C₁-C₄), C_{F3}

m_D significa 1 o 2;

35 por ejemplo

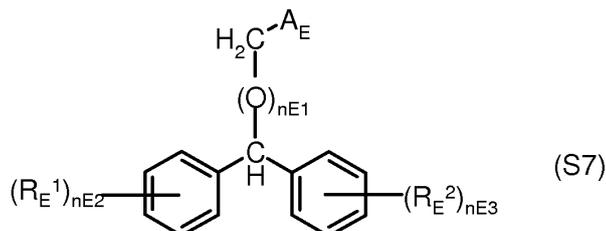
- 1-[4-(N-2-metoxibenzoilsulfamoil)fenil]-3-metilurea,
- 1-[4-(N-2-metoxibenzoilsulfamoil)fenil]-3,3-dimetilurea,
- 1-[4-(N-4,5-dimetilbenzoilsulfamoil)fenil]-3-metilurea.

40 S5) principios activos de la clase de los compuestos de hidroxilo aromáticos y de los derivados de ácido carboxílico aromático-alifáticos (S5), por ejemplo

3,4,5-triacetoxibenzoato de etilo, ácido 3,5-dimetoxi-4-hidroxi benzoico, ácido 3,5-dihidroxi benzoico, ácido 4-hidroxisalicílico, ácido 4-fluorosalicílico, ácido 2-hidroxicinámico, 1,2-dihidro-2-oxo-6-trifluorometilpiridin-3-carboxamida, ácido 2,4-diclorocinámico, tal como se describen en los documentos WO-A-2004/084631, WO-A-2005/015994, WO-A-2005/016001.

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

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



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

R_E^1, R_E^2 son independientemente entre sí halógeno, alquilo (C_1-C_4), alcoxilo (C_1-C_4), haloalquilo (C_1-C_4), alquil(C_1-C_4)amino, di-alquil(C_1-C_4)amino, nitro;

15 A_E es $COOR_E^3$ o $COSR_E^4$

R_E^3, R_E^4 son independientemente entre sí hidrógeno, alquilo (C_1-C_4), alqueno (C_2-C_6), alquino (C_2-C_4), cianoalquilo, haloalquilo (C_1-C_4), fenilo, nitrofenilo, bencilo, halobencilo, piridinilalquilo y alquilamonio,

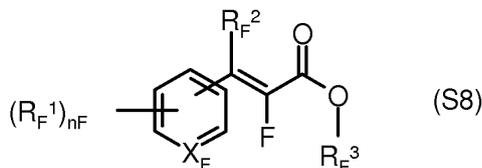
n_E^1 es 0 o 1

20 n_E^2, n_E^3 son independientemente entre sí 0, 1 o 2,

preferentemente:

ácido difenilmetoxiacético,
éster etílico del ácido difenilmetoxiacético,
éster metílico del ácido difenilmetoxiacético (n_E^2 de registro CAS 41858-19-9) (S7-1).

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



en la que significan

X_F CH o N,

30 n_F para el caso de que sea $X_F=N$, un número entero de 0 a 4 y para el caso de que sea $X_F=CH$, un número entero de 0 a 5,

R_F^1 halógeno, alquilo (C_1-C_4), haloalquilo (C_1-C_4), alcoxilo (C_1-C_4), haloalcoxilo (C_1-C_4), nitro, alquil(C_1-C_4)tio, alquil(C_1-C_4)sulfonilo, alcoxi(C_1-C_4)-carbonilo, fenilo dado el caso sustituido, fenoxilo dado el caso sustituido,

35 R_F^2 hidrógeno o alquilo (C_1-C_4)

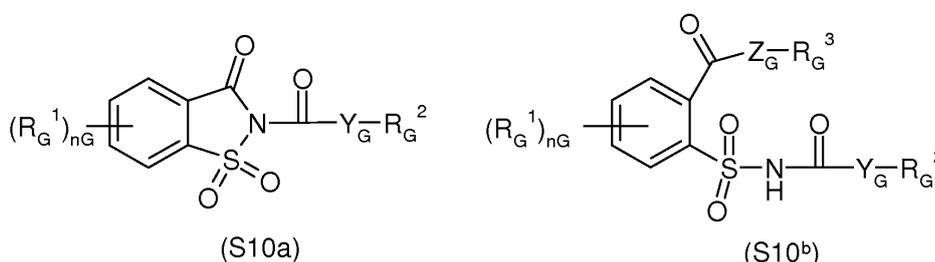
R_F^3 hidrógeno, alquilo (C_1-C_8), alqueno (C_2-C_4), alquino (C_2-C_4), o arilo, estando no sustituido cada uno de los restos que contienen C mencionados anteriormente o estando sustituido con uno o varios, preferentemente hasta tres restos iguales o distintos del grupo que está compuesto por halógeno y alcoxilo; o sus sales,

preferentemente compuestos en los que significan

X_F CH,
 n_F un número entero de 0 a 2,
 R_F¹ halógeno, alquilo (C₁-C₄), haloalquilo (C₁-C₄), alcoxilo (C₁-C₄), haloalcoxilo (C₁-C₄),
 R_F² hidrógeno o alquilo (C₁-C₄),
 5 R_F³ hidrógeno, alquilo (C₁-C₈), alqueno (C₂-C₄), alquino (C₂-C₄), o arilo, estando no sustituido cada uno de los restos que contienen C mencionados anteriormente o estando sustituidos con uno o varios, preferentemente hasta tres restos iguales o distintos del grupo, que está compuesto por halógeno y alcoxilo, o sus sales.

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

S10) compuestos de fórmulas (S10^a) o (S10^b)
 tal como se describen en los documentos WO-A-2007/023719 y WO-A-2007/023764



15 en la que significan

R_G¹ halógeno, alquilo (C₁-C₄), metoxilo, nitro, ciano, C_{F3}, OC_{F3}

Y_G, Z_G independientemente entre sí O o S,

n_G un número entero de 0 a 4,

20 R_G² alquilo (C₁-C₁₆), alqueno (C₂-C₆), cicloalquilo (C₃-C₆), arilo; bencilo, halobencilo,

R_G³ hidrógeno o alquilo (C₁-C₆).

25 S11) principios activos del tipo de los compuestos de oximino (S11), que se conocen como desinfectantes para semillas, tales como por ejemplo "oxabetrinilo" ((Z)-1,3-dioxolan-2-ilmetoxiimino(fenil)acetnitrilo) (S11-1), que se conoce como sustancia protectora desinfectante para semillas para mijo contra daños por metolaclor, "fluxofenim" (1-(4-clorofenil)-2,2,2-trifluoro-1-etanona-O-(1,3-dioxolan-2-ilmetil)-oxima) (S11-2), que se conoce como sustancia protectora desinfectante para semillas para mijo contra daños por metolaclor, y "ciometrinilo" o "CGA-43089" ((Z)-cianometoxiimino(fenil)acetnitrilo) (S11-3), que se conoce como sustancia protectora desinfectante para semillas para mijo contra daños por metolaclor.

30 S12) principios activos de la clase de las isotiocromanonas (S12), tales como por ejemplo [(3-oxo-1H-2-benzotiopiran-4(3H)-iliden)metoxi]acetato de metilo (n.º de registro CAS 205121-04-6) (S12-1) y compuestos relacionados del documento WO-A-1998/13361.

S13) uno o varios compuestos del grupo (S13):

"anhídrido naftálico" (anhídrido de ácido 1,8-naftalindicarboxílico) (S13-1), que se conoce como sustancia protectora desinfectante para semillas para maíz contra daños por herbicidas de tiocarbamato,

35 "fenclorim" (4,6-dicloro-2-fenilpirimidina) (S13-2), que se conoce como sustancia protectora para pretilaclor en arroz sembrado,

"flurazol" (2-cloro-4-trifluorometil-1,3-tiazol-5-carboxilato de bencilo) (S13-3), que se conoce como sustancia protectora desinfectante para semillas para mijo contra daños por alaclor y metolaclor,

40 "CL 304415" (n.º de registro CAS 31541-57-8) (ácido 4-carboxi-3,4-dihidro-2H-1-benzopirán-4-acético) (S13-4) de la empresa American Cyanamid, que se conoce como sustancia protectora para maíz contra daños por imidazolinonas,

"MG 191" (n.º de registro CAS 96420-72-3) (2-diclorometil-2-metil-1,3-dioxolano) (S13-5) de la empresa Nitrokemia, que se conoce como sustancia protectora para maíz,

“MG-838” (n.º de registro CAS 133993-74-5) (1-oxa-4-azaspiro[4.5]decano-4-carboditioato de 2-propenilo) (S13-6) de la empresa Nitrokemia,

“disulfoton” (O,O-dietil S-2-etiltioetil fosforoditioato) (S13-7),

“dietolato” (O,O-dietil-O-fenilfosforotioato) (S13-8),

5 “mefenato” (metilcarbamato de 4-clorofenilo) (S13-9).

S14) principios activos que además de una acción herbicida contra plantas perjudiciales presentan también acción de sustancia protectora en plantas de cultivo tales como arroz, tales como por ejemplo “dimepiperato” o “MY-93” (S-1-metil-1-feniletíl-piperidin-1-carbotioato), que se conoce como sustancia protectora para arroz contra

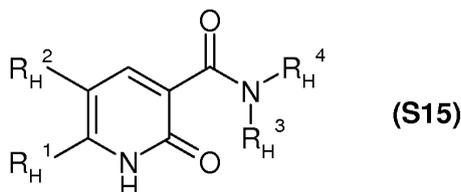
10 daños del herbicida molinato, “daimuron” o “SK 23” (1-(1-metil-1-feniletíl)-3-p-tolil-urea), que se conoce como sustancia protectora para arroz contra daños del herbicida imazosulfurona,

“cumiluron” = “JC-940” (3-(2-clorofenilmetil)-1-(1-metil-1-fenil-etil)urea, véase el documento JP-A-60087254), que se conoce como sustancia protectora para arroz contra daños de algunos herbicidas,

15 “metoxifenona” o “NK 049” (3,3'-dimetil-4-metoxi-benzofenona), que se conoce como sustancia protectora para arroz contra daños de algunos herbicidas,

“CSB” (1-bromo-4-(clorometilsulfonil)benzeno) de Kumiai, (n.º de registro CAS 54091-06-4), que se conoce como sustancia protectora contra daños de algunos herbicidas en arroz.

S15) compuestos de fórmula (S15) o sus tautómeros



20 tal como se describen en los documentos WO-A-2008/131861 y WO-A-2008/131860

en la que

R_H^1 significa un resto haloalquilo (C₁-C₆) y

R_H^2 significa hidrógeno o halógeno y

25 R_H^3, R_H^4 independientemente entre sí significan hidrógeno, alquilo (C₁-C₁₆), alquenilo (C₂-C₁₆) o alquinilo (C₂-C₁₆),

estando no sustituido cada uno de los 3 últimos restos mencionados o estando sustituido con uno o varios restos del grupo de halógeno, hidroxilo, ciano, alcoxilo (C₁-C₄), haloalcoxilo (C₁-C₄), alquil(C₁-C₄)tio, alquil(C₁-C₄)amino, di[alquil(C₁-C₄)]-amino, [alcoxi(C₁-C₄)]-carbonilo, [haloalcoxi(C₁-C₄)]-carbonilo, cicloalquilo (C₃-C₆), que está no sustituido o sustituido, fenilo, que está no sustituido o sustituido, y heterociclilo, que está no sustituido o sustituido,

30 o cicloalquilo (C₃-C₆), cicloalquenilo (C₄-C₆), cicloalquilo (C₃-C₆), que está condensado en un lado del anillo con un anillo carbocíclico saturado o insaturado de 4 a 6 miembros, o cicloalquenilo (C₄-C₆), que está condensado en un lado del anillo con un anillo carbocíclico saturado o insaturado de 4 a 6 miembros,

35 estando no sustituido cada uno de los 4 últimos restos mencionados o estando sustituido con uno o varios restos del grupo de halógeno, hidroxilo, ciano, alquilo (C₁-C₄), haloalquilo (C₁-C₄), alcoxilo (C₁-C₄), haloalcoxilo (C₁-C₄), alquil(C₁-C₄)tio, alquil(C₁-C₄)amino, di[alquil(C₁-C₄)]-amino, [alcoxi(C₁-C₄)]-carbonilo, [haloalcoxi(C₁-C₄)]-carbonilo, cicloalquilo (C₃-C₆), que está no sustituido o sustituido, fenilo, que está no sustituido o sustituido, y heterociclilo, que está no sustituido o sustituido,

o

40 R_H^3 significa alcoxilo (C₁-C₄), alqueniloxilo (C₂-C₄), alquiniloxilo (C₂-C₆) o haloalcoxilo (C₂-C₄) y

R_H^4 significa hidrógeno o alquilo (C₁-C₄) o

45 R_H^3 y R_H^4 junto con el átomo de N unido directamente significan un anillo heterocíclico de cuatro a ocho miembros, que además del átomo de N puede contener también otros heteroátomos de anillo, preferentemente hasta dos heteroátomos de anillo adicionales del grupo de N, O y S y que está no sustituido o sustituido con uno o varios restos del grupo de halógeno, ciano, nitro, alquilo (C₁-C₄), haloalquilo (C₁-C₄), alcoxilo (C₁-C₄), haloalcoxilo (C₁-C₄) y alquil(C₁-C₄)tio.

S16) principios activos, que se usan preferentemente como herbicidas, sin embargo presentan también acción de sustancia protectora sobre plantas de cultivo, por ejemplo

- 5 ácido (2,4-diclorofenoxi)acético (2,4-D),
- ácido (4-clorofenoxi)acético,
- ácido (R,S)-2-(4-cloro-o-toliloxi)propiónico (mecoprop),
- ácido 4-(2,4-diclorofenoxi)butírico (2,4-DB),
- ácido (4-cloro-o-toliloxi)acético (MCPA),
- ácido 4-(4-cloro-o-toliloxi)butírico,
- 10 ácido 4-(4-clorofenoxi)butírico,
- ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzoico (dicamba),
- 3,6-dicloro-2-metoxibenzoato de 1-(etoxicarbonil)etilo (lactidicloro-etilo).

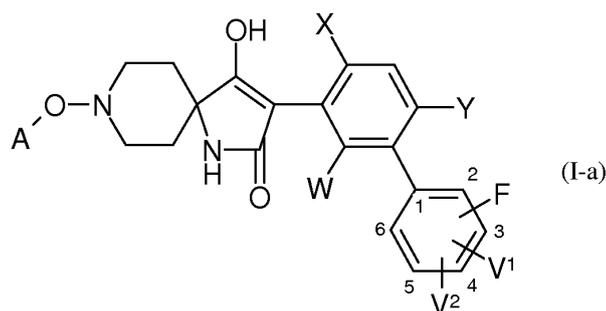
Como compuesto que mejora la compatibilidad con plantas de cultivo [componente (b')] se prefieren más cloquintocet-mexilo, éster etílico de fenclorazol, isoxadifeno-etilo, mefenpir-dietilo, fenclorim, cumilurona, S4-1 y S4-5, destacándose especialmente cloquintocet-mexilo y mefenpir-dietilo.

- 15 Se encontró ahora sorprendentemente que las combinaciones de principios activos definidas anteriormente de compuestos de fórmula general (I-a) y sustancias protectoras (antídotos) del grupo (b') expuesto anteriormente presentan una actividad herbicida especialmente alta con muy buena compatibilidad con plantas útiles y pueden usarse en distintos cultivos, especialmente en cereales (sobre todo trigo), pero también en soja, patatas, maíz y arroz para combatir selectivamente las malas hierbas.
- 20 A este respecto puede considerarse como sorprendente que de una pluralidad de sustancias protectoras o antídotos conocidos, que pueden antagonizar la acción perjudicial de un herbicida sobre las plantas de cultivo, justamente son adecuados los compuestos expuestos anteriormente del grupo (b') para suprimir la acción perjudicial de compuestos de fórmula (Ia) sobre las plantas de cultivo casi completamente, sin que a este respecto se vea perjudicada determinadamente la actividad herbicida frente a las malas hierbas.
- 25 Según esto se destaca la acción especialmente ventajosa de los componentes de combinación especiales y más preferentes del grupo (b'), especialmente con respecto al cuidado de plantas de cereales, tales como por ejemplo trigo, cebada y centeno, pero también maíz y arroz, como plantas de cultivo.

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

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

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



35

Tabla 1

A	W	X	Y	F	V ¹	V ²

(continuación)

A	W	X	Y	F	V ¹	V ²
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2	H	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	3	H	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4	H	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2	4-F	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2	4-Cl	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2	4-CH ₃	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2	4-OCH ₃	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	3	4-F	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	3	4-Cl	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	3	4-CH ₃	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	3	4-OCH ₃	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4	3-Cl	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4	3-CH ₃	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4	3-OCH ₃	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2	4-F	5-F
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2	4-F	6-F
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2	4-Cl	5-F
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2	5-Cl	4-F
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	3	4-F	5-F

- 5 Tabla 2 W, X, Y, F, V¹ y V² tal como se indica en la tabla 1, A = C₂H₅
 Tabla 3 W, X, Y, F, V¹ y V² tal como se indica en la tabla 1, A = C₃H₇

En la bibliografía se describió ya que puede aumentarse la acción de distintos principios activos mediante la adición de sales de amonio. A este respecto se trata sin embargo de sales que actúan como detergente (por ejemplo el documento WO 95/017817) o sales con sustituyentes alquilo y/o arilo más largos que actúan de manera permeabilizante o aumentan la solubilidad del principio activo (por ejemplo los documentos EP-A 0 453 086, EP-A 0 664 081, FR-A 2 600 494, US 4 844 734, US 5 462 912, US 5 538 937, US-A 03/0224939, US-A 05/0009880, US-A 05/0096386). Adicionalmente describe el estado de la técnica la acción únicamente para determinados principios activos y/o determinadas aplicaciones de los correspondientes agentes. En de nuevo otros casos se trata de sales de ácidos sulfónicos, en las que los propios ácidos actúan de manera paralizadora sobre insectos (documento US 2 842 476). Un aumento de la acción por ejemplo mediante sulfato de amonio se describe por ejemplo para los herbicidas glifosato y fosfotricina y para cetoenoles cíclicos sustituidos con fenilo (documentos US 6 645 914, EP-A2 0 036 106). Un correspondiente aumento de la acción en insecticidas se describió ya mediante por ejemplo el documento WO 07/068428.

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

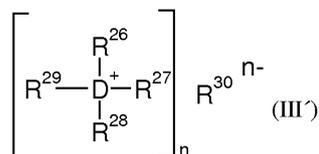
Se encontró ahora de manera igualmente sorprendente que puede aumentarse claramente la acción de insecticidas y/o acaricidas y/o fungicidas y/o herbicidas de la clase de los derivados de ácido tetrámico sustituidos de manera

5 espiroheterocíclica de fórmula (I-a) mediante la adición de sales de amonio o de fosfonio a la solución de aplicación o mediante la integración de estas sales en una formulación que contiene derivados de ácido tetrámico sustituidos de manera espiroheterocíclica de fórmula (I-a). Por tanto es objeto de la presente invención el uso de sales de amonio o fosfonio para el aumento de la acción de agentes fitosanitarios que contienen derivados de ácido tetrámico sustituidos de manera espiroheterocíclica de fórmula (I-a) de acción herbicida y/o fungicida y/o insecticida y/o acaricida como principio activo. Igualmente son objeto de la invención agentes que contienen derivados de ácido tetrámico sustituidos de manera espiroheterocíclica de fórmula (I-a) de acción herbicida y/o acaricida y/o insecticida y/o fungicida y sales de amonio o de fosfonio que aumentan la acción y concretamente tanto principios activos formulados como agentes listos para su uso (caldos de pulverización). Finalmente es objeto de la invención adicionalmente el uso de estos agentes para combatir insectos dañinos y/o tetraniquidos y/o crecimiento de plantas no deseado y/o microorganismos.

Los compuestos de fórmula (I-a) tienen una amplia acción insecticida y/o acaricida y/o fungicida y/o herbicida, sin embargo la acción y/o la compatibilidad con plantas deja que desear en particular.

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

Las sales de amonio y de fosfonio que aumentan de acuerdo con la invención la acción de agentes fitosanitarios que contienen compuestos de fórmula (I-a), se definen mediante la fórmula (III')



20 en la que

D representa nitrógeno o fósforo,

D representa preferentemente nitrógeno,

25 R^{26} , R^{27} , R^{28} y R^{29} independientemente entre sí representan hidrógeno o respectivamente alquilo C_1-C_8 dado el caso sustituido o alquileno C_1-C_8 mono o poliinsaturado, dado el caso sustituido, pudiéndose seleccionar los sustituyentes de halógeno, nitro y ciano,

R^{26} , R^{27} , R^{28} y R^{29} independientemente entre sí representan preferentemente hidrógeno o respectivamente alquilo C_1-C_4 dado el caso sustituido, pudiéndose seleccionar los sustituyentes de halógeno, nitro y ciano,

30 R^{26} , R^{27} , R^{28} y R^{29} independientemente entre sí representan de manera especialmente preferente hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, s-butilo o t-butilo,

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

n representa 1, 2, 3 o 4,

n representa preferentemente 1 o 2,

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

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

40 R^{30} representa de manera especialmente preferente lactato, monohidrogenofosfato, dihidrogenofosfato, sulfato, nitrato, tiosulfato, tiocianato, oxalato o formiato.

R^{30} representa de manera muy especialmente preferente sulfato.

45 Las sales de amonio y de fosfonio de fórmula (III') pueden usarse en un amplio intervalo de concentración para el aumento de la acción de agentes fitosanitarios que contienen derivados de ácido tetrámico sustituidos de manera espiroheterocíclica de fórmula (I). En general se usan las sales de amonio o de fosfonio en el agente fitosanitario listo para su uso en una concentración de 0,5 a 80 mmol/l, preferentemente de 0,75 a 37,5 mmol/l, de manera especialmente preferente de 1,5 a 25 mmol/l. En el caso de un producto formulado se selecciona la concentración de sal de amonio y/o de fosfonio en la formulación de modo que ésta se encuentra tras la dilución de la formulación

hasta la concentración de principios activos deseada en estos intervalos indicados generales, preferentes o especialmente preferentes. La concentración de la sal en la formulación asciende a este respecto a habitualmente del 1-50% en peso.

5 En una forma de realización preferente de la invención se añade a los agentes fitosanitarios para el aumento de la acción no sólo una sal de amonio y/o de fosfonio, sino adicionalmente un agente que favorece la penetración. Puede calificarse como completamente sorprendente que incluso en estos casos puede observarse un aumento de la acción aún más amplio. Por tanto es objeto de la presente invención igualmente el uso de una combinación de agentes que favorecen la penetración y sales de amonio y/o de fosfonio para el aumento de la acción de agentes fitosanitarios que contienen derivados de ácido tetrámico sustituidos de manera espiroheterocíclica de fórmula (I-a)

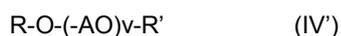
10 de acción insecticida y/o acaricida y/o fungicida y/o herbicida como principio activo. Son objeto de la invención igualmente agentes que contienen derivados de ácido tetrámico sustituidos de manera espiroheterocíclica de fórmula (I) de acción herbicida y/o fungicida y/o acaricida y/o insecticida, agentes que favorecen la penetración y sales de amonio y/o de fosfonio y concretamente tanto principios activos formulados como agentes listos para su uso (caldos de pulverización). Finalmente es objeto de la invención adicionalmente el uso de estos agentes para

15 combatir insectos dañinos, tetraníquidos, crecimiento de plantas y/o microorganismos.

Como agentes que favorecen la penetración se tienen en consideración en el presente contexto todas aquellas sustancias que se usan habitualmente para mejorar la introducción de principios activos agroquímicos en plantas. Los agentes que favorecen la penetración se definen en este contexto porque se introducen desde el caldo de pulverización acuoso y/o desde el recubrimiento de pulverización en la cutícula de las plantas y debido a ello pueden

20 elevar la movilidad de sustancias (movilidad) de principios activos en la cutícula. El procedimiento descrito en la bibliografía (Baur *et al.*, 1997, Pesticide Science 51, 131-152) puede usarse para determinar esta propiedad.

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



25 en la que

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

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

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

30 v representa números de 2 a 30.

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



en la que

R tiene el significado indicado anteriormente,

35 R' tiene el significado indicado anteriormente,

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

n representa números de 2 a 20.

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



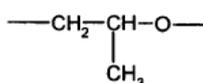
40 en la que

R tiene el significado indicado anteriormente,

R' tiene el significado indicado anteriormente,

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

PO representa



45

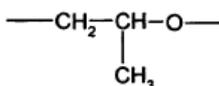
p representa números de 1 a 10 y
q representan números de 1 a 10.

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



5 en la que

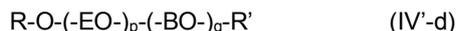
R tiene el significado indicado anteriormente,
R' tiene el significado indicado anteriormente,
EO representa $-CH_2-CH_2-O-$,
PO representa



10

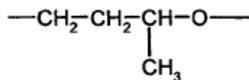
r representa números de 1 a 10 y
s representa números de 1 a 10.

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



15 en la que

R y R' tienen los significados indicados anteriormente,
EO representa $-CH_2-CH_2-O-$,
BO representa



20

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

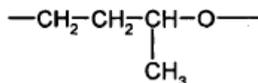
Otro grupo preferente de agentes que favorecen la penetración son alcoxilatos de alcanol de fórmula



en la que

25 R y R' tienen los significados indicados anteriormente,

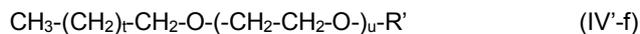
BO representa



30

EO representa $-CH_2-CH_2-O-$,
r representa números de 1 a 10 y
s representa números de 1 a 10.

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



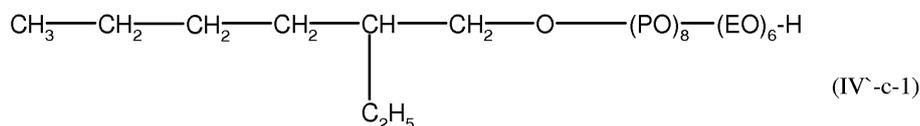
en la que

35 R' tiene el significado indicado anteriormente,
t representa números de 8 a 13
u representa números de 6 a 17.

En las fórmulas indicadas anteriormente

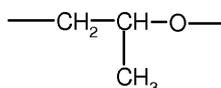
R representa preferentemente butilo, i-butilo, n-pentilo, i-pentilo, neopentilo, n-hexilo, i-hexilo, n-octilo, i-octilo, 2-etil-hexilo, nonilo, i-nonilo, decilo, n-dodecilo, i-dodecilo, laurilo, miristilo, i-tridecilo, trimetil-nonilo, palmitilo, estearilo o eicosilo.

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



en la que

EO representa -CH₂-CH₂-O-,
PO representa



10

y

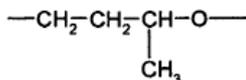
los números 8 y 6 representan valores promedio.

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



15 en la que

EO representa -CH₂-CH₂-O-,
BO representa



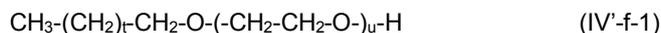
y

20 los números 10, 6 y 2 representan valores promedio.

Ciertos alcoxilatos de alcohol especialmente preferentes de fórmula (IV'-f) son compuestos de esta fórmula, en los que

t representa números de 9 a 12 y
u representa números de 7 a 9.

25 De manera muy especialmente preferente se menciona 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.

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

Los alcoxilatos de alcohol de las fórmulas indicadas se conocen y pueden obtenerse parcialmente de manera comercial o pueden fabricarse según procedimientos conocidos (véanse los documentos WO 98/35 553, WO 00/35 278 y EP-A 0 681 865).

35

Como agentes que favorecen la penetración se tienen en consideración por ejemplo también sustancias que favorecen la disponibilidad de los compuestos de fórmula (I-a) en el recubrimiento de pulverización. A esto

5 pertenecen por ejemplo aceites minerales o vegetales. Como aceites se tienen en cuenta todos los aceites minerales o vegetales (dado el caso modificados) que pueden usarse habitualmente en agentes agroquímicos. A modo de ejemplo se mencionan aceite de girasol, aceite de colza, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de colza, aceite de germen de maíz, aceite de semilla de algodón y aceite de soja o los ésteres de los aceites mencionados. Se prefieren aceite de colza, aceite de girasol y sus ésteres metílicos o etílicos.

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

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

15 Como tensioactivos no iónicos o coadyuvantes de dispersión se tienen en consideración todas las sustancias que pueden usarse habitualmente en agentes agroquímicos de este tipo. Preferentemente se mencionan copolímeros de bloque de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno), polietilenglicoléter de alcoholes lineales, productos de reacción de ácidos grasos con óxido de etileno y/u óxido de propileno, además poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona, polímeros mixtos de poli(alcohol vinílico) y polivinilpirrolidona así como copolímeros de ácido (met)acrílico y ésteres de ácido (met)acrílico, adicionalmente etoxilatos de alquilo y etoxilatos de alquilarilo, que pueden estar dado el caso fosfatados y dado el caso neutralizados con bases, mencionándose a modo de ejemplo 20 etoxilatos de sorbitol, así como derivados de polioxialquilenamina.

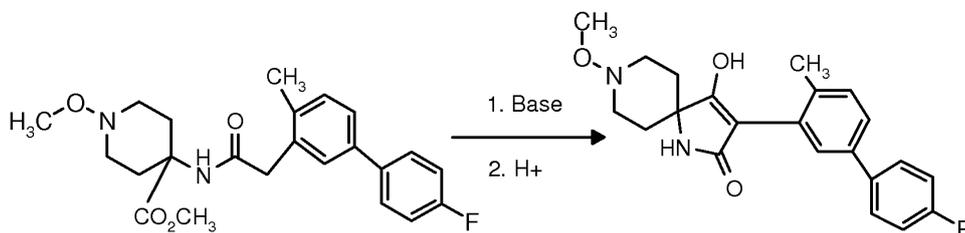
Como tensioactivos aniónicos se tienen en cuenta todas las sustancias de este tipo que pueden usarse habitualmente en agentes agroquímicos. Se prefieren sales de metal alcalino y de metal alcalinotérreo de ácidos alquilsulfónicos o ácidos alquilarilsulfónicos.

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

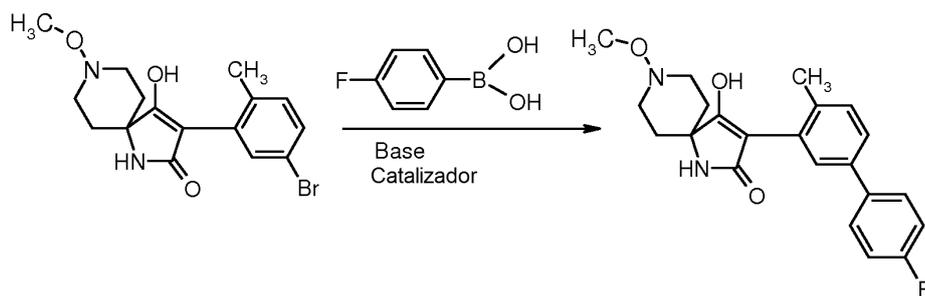
30 Como aditivos que pueden estar contenidos en las formulaciones de acuerdo con la invención se tienen en consideración emulsionantes, agentes antiespumantes, conservantes, antioxidantes, colorantes y materiales de carga inertes.

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

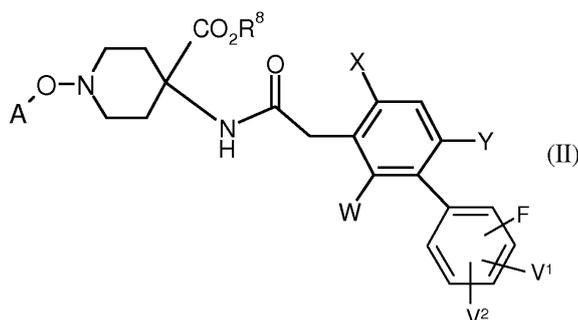
Si se usa de acuerdo con el procedimiento (A) éster metílico del ácido 4-[(6-metil-3-(4-fluorofenil)-fenil)acetilamino]1-metoxi-piperidin-4-carboxílico como materia de partida, entonces el transcurso del procedimiento de acuerdo con la invención puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:



40 Si se usa de acuerdo con el procedimiento (I) 3-[(6-metil-3-bromo-fenil)-4-hidroxi-8-metoxi-1,8-diaza-espiro[4.5]-dec-3-en-2-ona y ácido 4-fluorofenilborónico como productos de partida, entonces puede reproducirse el transcurso de la reacción mediante el siguiente esquema:

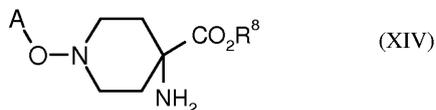


Los compuestos de fórmula (II) necesarios en el procedimiento (A) de acuerdo con la invención como sustancias de partida

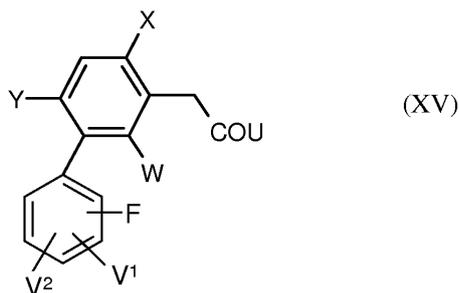


- 5 en la que
A, W, X, Y, V¹ y V² tienen los significados indicados anteriormente,
son nuevos.

Se obtienen compuestos de fórmula (II) por ejemplo cuando se acilan derivados de aminoácido de fórmula (XIV)



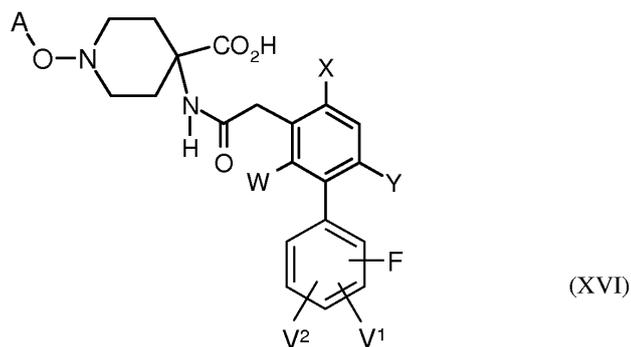
- 10 en la que
A y R₈ tienen el significado indicado anteriormente,
con derivados de ácido fenilacético sustituidos de fórmula (XV)



en la que

- 15 W, X, Y, V¹ y V² tienen los significados indicados anteriormente y
U representa un grupo saliente introducido mediante reactivos de activación de ácido carboxílico
tales como carbonildiimidazol, carbonildiimidaz (tales como por ejemplo
diciclohexilcarbodiimida), reactivos de fosforilación (tales como por ejemplo POCl₃, BOP-Cl),
agentes halogenación tales como por ejemplo cloruro de tionilo, cloruro de oxalilo, fosgeno o
ésteres del ácido clorofórmico,

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

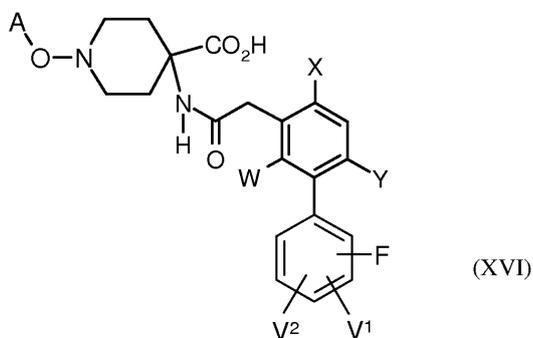


en la que

A, W, X, Y, V¹ y V² tienen los significados indicados anteriormente,

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

5 Los compuestos de fórmula (XVI)

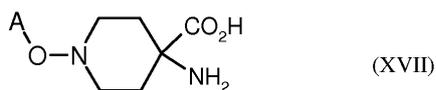


en la que

A, W, X, Y, V¹ y V² tienen los significados indicados anteriormente,

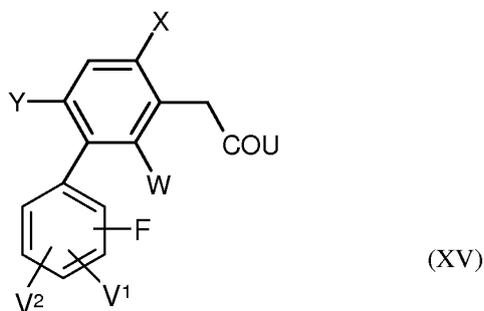
son nuevos.

10 Se obtienen los compuestos de fórmula (XVI) por ejemplo cuando se acilan compuestos de fórmula (XVII)



en la que

A tiene el significado indicado anteriormente
con derivados de ácido fenilacético sustituidos de fórmula (XV)

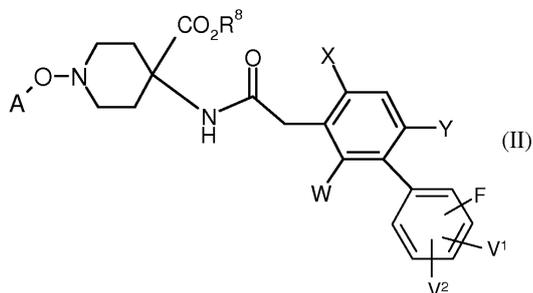


15 en la que
U, W, X, Y, V¹ y V² tienen los significados indicados anteriormente
por ejemplo según Schotten-Baumann (Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlín 1977, pág. 505).

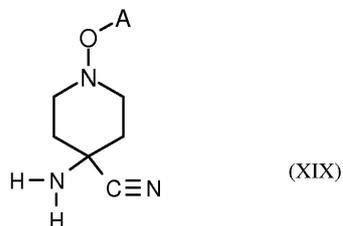
20 Los compuestos de fórmula (XV) se conocen parcialmente y/o pueden prepararse según los procedimientos conocidos en las solicitudes de patente citadas anteriormente.

Los compuestos de fórmula (XIV) y (XVII) se conocen por el documento WO 09/049851.

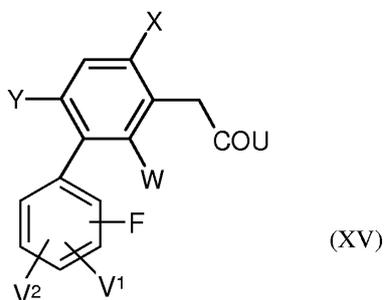
Además pueden prepararse las sustancias de partida de fórmula (II), usadas en el procedimiento anterior (A),



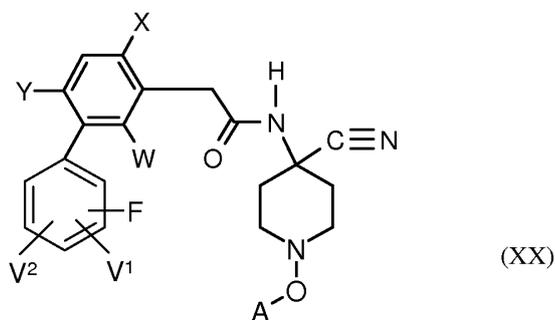
- 5 en la que
A, W, X, Y, R⁸, V¹ y V² tienen los significados indicados anteriormente,
cuando se hacen reaccionar compuestos de fórmula (XIX)



- 10 en la que
A tiene el significado indicado anteriormente,
con derivados de ácido fenilacético sustituidos de fórmula (XV)



en la que
U, W, X, Y, V¹ y V² tienen los significados indicados anteriormente
para dar compuestos de fórmula (XX)



- 15 en la que
A, W, X, Y, V¹ y V² tienen los significados indicados en la reivindicación 1,
y éstos se someten a continuación a una alcoholisis ácida.

- 20 Los compuestos de fórmula (XX) son igualmente nuevos y pueden prepararse según procedimientos conocidos que
se describen en la bibliografía citada anteriormente. Los compuestos de fórmula (XIX) se conocen por el documento
WO 09/049851.

Los ácidos borónicos de fórmula (XIII) necesarios además como sustancias de partida para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención (I) son compuestos generalmente conocidos de la química orgánica o inorgánica.

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

Los compuestos de fórmulas (I-a') pueden prepararse según el procedimiento A descrito. Los compuestos de fórmula (XIII) se conocen parcialmente, pueden comprarse parcialmente o pueden prepararse según procedimientos en principio conocidos.

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

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

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

30 La temperatura de reacción puede variarse en caso de la realización del procedimiento (A) de acuerdo con la invención dentro de un intervalo más grande. En general se trabaja a temperaturas entre -75 °C y 200 °C, preferentemente entre -50 °C y 150 °C. El procedimiento (A) de acuerdo con la invención se realiza en general a presión normal.

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

35 Para la realización del procedimiento (I) de acuerdo con la invención son adecuados complejos de paladio(0) como catalizador. Se prefiere por ejemplo tetrakis-(trifenilfosfina)paladio. Dado el caso pueden usarse también compuestos de paladio(II), por ejemplo PdCl₂, Pd(OAc)₂. Con el uso de compuestos de paladio(II) se usan por regla general fosfinas como agente formador de complejo tales como por ejemplo triciclohexilfosfina.

40 Como aceptores de ácido para la realización del procedimiento (I) de acuerdo con la invención se tienen en cuenta bases inorgánicas u orgánicas. A esto pertenecen preferentemente hidróxidos, acetatos, carbonatos o hidrogenocarbonatos de metal alcalinotérreo o de metal alcalino, tales como por ejemplo hidróxido de sodio, de potasio, de bario o de amonio, acetato de sodio, de potasio, de calcio o de amonio, carbonato de sodio, de potasio, de cesio o de amonio, hidrogenocarbonato de sodio o hidrogenocarbonato de potasio, fluoruros alcalinos, tales como por ejemplo fluoruro de cesio, fosfatos alcalinos tales como por ejemplo dihidrogenofosfato de potasio, fosfato de potasio así como aminas terciarias, tales como trimetilamina, trietilamina, tributilamina, N,N-dimetilaminilina, N,N-dimetilbencilamina, piridina, N-metilpiperidina, N-metilmorfolina, N,N-dimetilaminopiridina, diazabicyclooctano (DABCO), diazabicyclononeno (DBN) o diazabicycloundeceno (DBU).

50 Como diluyente para la realización del procedimiento (I) de acuerdo con la invención se tienen en consideración agua, disolventes orgánicos y mezclas discretionales de los mismos. A modo de ejemplos se mencionan: hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, tales como por ejemplo petróleo, hexano, heptano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno, xileno o dicalina; hidrocarburos halogenados, tales como por ejemplo clorobenceno, diclorobenceno, cloruro de metileno, cloroformo, tetraclorometano, dicloroetano, tricloroetano o tetracloroetileno; éteres, tales como dietiléter, diisopropiléter, metil-t-butiléter, metil-t-amiléter, dioxano, tetrahidrofurano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano, dietilenglicoldimetiléter o anisol; alcoholes, tales como metanol, etanol, n- o i-propanol, n-, iso-, sec- o terc-butanol, etanodiol, propano-1,2-diol, etoxietanol, metoxietanol, dietilenglicolmonometiléter, dietilglicolmonometiléter; agua.

55

La temperatura de reacción puede variarse en caso del procedimiento (I) de acuerdo con la invención dentro de un intervalo mayor. En general se trabaja a temperaturas entre 0 °C y +140 °C, preferentemente entre 50 °C y +100 °C.

5 En la realización del procedimiento (I) de acuerdo con la invención se usan los ácidos borónicos de fórmula (XIII), en la que Z tiene el significado indicado anteriormente y compuestos de fórmulas (I-a') a (I-g'), en las que A, G, W, X, Y y Z' tienen el significado indicado anteriormente, en la proporción molar de 1:1 a 3:1, preferentemente de 1:1 a 2:1. Del catalizador se usa en general de 0,005 a 0,5 mol, preferentemente de 0,01 mol a 0,1 mol por mol de los compuestos de fórmulas (I-a') bis (I-g'). La base se usa en general en un exceso. El procesamiento se realiza según procedimientos habituales.

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

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

20 De la clase de Arachnida por ejemplo *Acarus spp.*, *Aceria sheldoni*, *Aculops spp.*, *Aculus spp.*, *Amblyomma spp.*, *Amphitetranychus viennensis*, *Argas spp.*, *Boophilus spp.*, *Brevipalpus spp.*, *Bryobia praetiosa*, *Choriotptes spp.*, *Dermanyssus gallinae*, *Eotetranychus spp.*, *Eptrimerus pyri*, *Eutetranychus spp.*, *Eriophyes spp.*, *Halotydeus destructor*, *Hemitarsonemus spp.*, *Hyalomma spp.*, *Ixodes spp.*, *Latrodectus mactans*, *Metatetranychus spp.*, *Nuphersa spp.*, *Oligonychus spp.*, *Ornithodoros spp.*, *Panonychus spp.*, *Phyllocoptruta oleivora*, *Polyphagotarsonemus latus*, *Psoroptes spp.*, *Rhipicephalus spp.*, *Rhizoglyphus spp.*, *Sarcoptes spp.*, *Scorpio maurus*, *Stenotarsonemus spp.*, *Tarsonemus spp.*, *Tetranychus spp.*, *Vasates lycopersici*.

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

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

30 Del orden de Coleoptera por ejemplo *Acalymma vittatum*, *Acanthoscelides obtectus*, *Adoretus spp.*, *Agelastica alni*, *Agriotes spp.*, *Amphimallon solstitialis*, *Anobium punctatum*, *Anoplophora spp.*, *Anthonomus spp.*, *Anthrenus spp.*, *Apion spp.*, *Apogonia spp.*, *Atomaria spp.*, *Attagenus spp.*, *Bruchidius obtectus*, *Bruchus spp.*, *Cassida spp.*, *Ceratomyza trifurcata*, *Ceutorrhynchus spp.*, *Chaetocnema spp.*, *Cleonus mendicus*, *Conoderus spp.*, *Cosmopolites spp.*, *Costelytra zealandica*, *Ctenicera spp.*, *Curculio spp.*, *Cryptorhynchus lapathi*, *Cylindrocopturus spp.*, *Dermestes spp.*, *Diabrotica spp.*, *Dichocrocis spp.*, *Diloboderus spp.*, *Epilachna spp.*, *Epitrix spp.*, *Faustinus spp.*, *Gibbium psyllodes*, *Hellula undalis*, *Heteronychus arator*, *Heteronyx spp.*, *Hylamorpha elegans*, *Hylotrupes bajulus*, *Hypera postica*, *Hypothenemus spp.*, *Lachnosterna consanguinea*, *Lema spp.*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Leucoptera spp.*, *Lissorhoptrus oryzophilus*, *Lixus spp.*, *Luperodes spp.*, *Lyctus spp.*, *Megascelis spp.*, *Melanotus spp.*, *Meligethes aeneus*, *Melolontha spp.*, *Migdolus spp.*, *Monochamus spp.*, *Naupactus xanthographus*, *Niptus hololeucus*, *Oryctes rhinoceros*, *Oryzaephilus surinamensis*, *Oryzaphagus oryzae*, *Otiorrhynchus spp.*, *Oxycetonia jucunda*, *Phaedon cochleariae*, *Phyllorhaga spp.*, *Phyllotreta spp.*, *Popillia japonica*, *Premnotrypes spp.*, *Psyllodes spp.*, *Ptinus spp.*, *Rhizobius ventralis*, *Rhizopertha dominica*, *Sitophilus spp.*, *Sphenophorus spp.*, *Sternechus spp.*, *Symphyletes spp.*, *Tanymecus spp.*, *Tenebrio molitor*, *Tribolium spp.*, *Trogoderma spp.*, *Tychius spp.*, *Xylotrechus spp.*, *Zabrus spp.*

Del orden de Collembola por ejemplo *Onychiurus armatus*.

Del orden de Diplopoda por ejemplo *Blaniulus guttulatus*.

45 Del orden de Diptera por ejemplo *Aedes spp.*, *Agromyza spp.*, *Anastrepha spp.*, *Anopheles spp.*, *Asphondylia spp.*, *Bactrocera spp.*, *Bibio hortulanus*, *Calliphora erythrocephala*, *Ceratitis capitata*, *Chironomus spp.*, *Chrysomyia spp.*, *Cochliomyia spp.*, *Contarinia spp.*, *Cordylobia anthropophaga*, *Culex spp.*, *Cuterebra spp.*, *Dacus oleae*, *Dasyneura spp.*, *Delia spp.*, *Dermatobia hominis*, *Drosophila spp.*, *Echinocnemus spp.*, *Fannia spp.*, *Gastrophilus spp.*, *Hydrellia spp.*, *Hylemyia spp.*, *Hyppobosca spp.*, *Hypoderma spp.*, *Liriomyza spp.*, *Lucilia spp.*, *Musca spp.*, *Nezara spp.*, *Oestrus spp.*, *Oscinella frit*, *Pegomyia spp.*, *Phorbia spp.*, *Prodiplosis spp.*, *Psila rosae*, *Rhagoletis spp.*, *Stomoxys spp.*, *Tabanus spp.*, *Tannia spp.*, *Tetanops spp.*, *Tipula spp.*

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

55 De la clase de Helminthen 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.*

5 *Haemonchus* spp., *Heterakis* spp., *Hymenolepis nana*, *Hyostrongylus* spp., *Loa Loa*, *Nematodirus* spp., *Oesophagostomum* spp., *Opisthorchis* spp., *Onchocerca volvulus*, *Ostertagia* spp., *Paragonimus* spp., *Schistosomen* spp., *Strongyloides fuelleborni*, *Strongyloides stercoralis*, *Strongyloides* spp., *Taenia saginata*, *Taenia solium*, *Trichinella spiralis*, *Trichinella nativa*, *Trichinella britovi*, *Trichinella nelsoni*, *Trichinella pseudopsiralis*, *Trichostrongylus* spp., *Trichuris trichuria*, *Wuchereria bancrofti*.

Adicionalmente pueden combatirse protozoos, tales como *Eimeria*.

10 Del orden de Heteroptera por ejemplo *Anasa tristis*, *Antestiopsis* spp., *Blissus* spp., *Calocoris* spp., *Campylomma livida*, *Cavelerius* spp., *Cimex* spp., *Collaria* 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*, *Monalonia atratum*, *Nezara* spp., *Oebalus* spp., *Pentomidae*, *Piesma quadrata*, *Piezodorus* spp., *Psallus* spp., *Pseudacysta perseae*, *Rhodnius* spp., *Sahlbergella singularis*, *Scaptocoris castanea*, *Scotinophora* spp., *Stephanitis nashi*, *Tibraca* spp., *Triatoma* spp.

15 Del orden de Homoptera por ejemplo *Acyrtosiphon* spp., *Acrogonia* spp., *Aeneolamia* spp., *Agonosцена* spp., *Aleurodes* spp., *Aleurolobus barodensis*, *Aleurothrixus* spp., *Amrasca* spp., *Anuraphis cardui*, *Aonidiella* spp., *Aphanostigma piri*, *Aphis* spp., *Arboridia apicalis*, *Aspidiella* spp., *Aspidiotus* spp., *Atanus* spp., *Aulacorthum solani*, *Bemisia* spp., *Brachycaudus helichrysi*, *Brachycolus* spp., *Brevicoryne brassicae*, *Calligypona marginata*, *Carnecephala fulgida*, *Ceratovacuna lanigera*, *Cercopidae*, *Ceroplastes* spp., *Chaetosiphon fragaefolii*, *Chionaspis tegalensis*, *Chlorita onukii*, *Chromaphis juglandicola*, *Chrysomphalus ficus*, *Cicadulina mbila*, *Coccoxymylus halli*, *Coccus* spp., *Cryptomyzus ribis*, *Dalbulus* spp., *Dialeurodes* spp., *Diaphorina* spp., *Diaspis* spp., *Drosicha* spp., *Dysaphis* spp., *Dysmicoccus* spp., *Empoasca* spp., *Eriosoma* spp., *Erythroneura* spp., *Euscelis bilobatus*, *Ferrisia* spp., *Geococcus coffeae*, *Hieroglyphus* spp., *Homalodisca coagulata*, *Hyalopterus arundinis*, *Icerya* spp., *Idiocerus* spp., *Idioscopus* spp., *Laodelphax striatellus*, *Lecanium* spp., *Lepidosaphes* spp., *Lipaphis erysimi*, *Macrosiphum* spp., *Mahanarva* spp., *Melanaphis sacchari*, *Metcalfiella* spp., *Metopolophium dirhodum*, *Monellia costalis*, *Monelliopsis pecanis*, *Myzus* spp., *Nasonovia ribisnigri*, *Nephotettix* spp., *Nilaparvata lugens*, *Oncometopia* spp., *Orthezia praelonga*, *Parabemisia myricae*, *Paratrioza* spp., *Parlatoria* spp., *Pemphigus* spp., *Peregrinus maidis*, *Phenacoccus* spp., *Phloeomyzus passerinii*, *Phorodon humuli*, *Phylloxera* spp., *Pinnaspis aspidistrae*, *Planococcus* spp., *Protopulvinaria pyriformis*, *Pseudaulacaspis pentagona*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp., *Pteromalus* spp., *Pyrilla* spp., *Quadraspidotus* spp., *Quesada gigas*, *Rastrococcus* spp., *Rhopalosiphum* spp., *Saissetia* spp., *Scaphoides titanus*, *Schizaphis graminum*, *Selenaspidus articulatus*, *Sogata* spp., *Sogatella furcifera*, *Sogatodes* spp., *Stictocephala festina*, *Tenalaphara malayensis*, *Tinocallis caryaefoliae*, *Tomaspis* spp., *Toxoptera* spp., *Trialeurodes* spp., *Triozia* spp., *Typhlocyba* spp., *Unaspis* spp., *Viteus vitifolii*, *Zygina* spp.

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

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

Del orden de Isoptera por ejemplo *Acromyrmex* spp., *Atta* spp., *Cornitermes cumulans*, *Microtermes obesi*, *Odontotermes* spp., *Reticulitermes* spp.,

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

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

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

Del orden de Symphyla por ejemplo *Scutigera spp.*

5 Del orden de Thysanoptera por ejemplo *Anaphothrips obscurus*, *Baliothrips biformis*, *Drepanothrips reuteri*, *Enneothrips flavens*, *Frankliniella spp.*, *Heliothrips spp.*, *Hercinothrips femoralis*, *Rhipiphorothrips cruentatus*, *Scirtothrips spp.*, *Taeniothrips cardamoni*, *Thrips spp.*

Del orden de Thysanura por ejemplo *Lepisma saccharina*.

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

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

Los principios activos pueden convertirse en las formulaciones habituales, tales como soluciones, emulsiones, polvos humectables para aspersión, suspensiones basadas en aceite y agua, polvos, productos en polvo, pastas, polvos solubles, productos granulados solubles, productos granulados para esparcir, concentrados de suspensiones-emulsiones, sustancias naturales impregnadas de principios activos, sustancias sintéticas impregnadas de principios
20 activos, abonos, así como encapsulaciones finas en sustancias poliméricas.

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

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

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

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

De acuerdo con la invención vehículo significa una sustancia natural o sintética, orgánica o inorgánica que puede ser sólida o líquida, con la que están mezclados o unidos los principios activos para una mejor aplicabilidad, especialmente para la aplicación en plantas o partes de plantas. El vehículo sólido o líquido es en general inerte y
45 debe poder usarse en la agricultura.

Como vehículos sólidos se tienen en cuenta:

por ejemplo sales de amonio y harinas de rocas naturales, tales como caolín, arcillas, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas y harinas de rocas sintéticas, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos, como vehículos sólidos para productos granulados se tienen en cuenta: por ejemplo
50 rocas naturales fraccionadas y rotas tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita así como productos granulados sintéticos a partir de harinas inorgánicas y orgánicas así como productos granulados a partir de material orgánico tal como papel, serrín, cáscara de coco, mazorcas de maíz y tallos de tabaco; como agentes emulsionantes y/o espumantes se tienen en cuenta: por ejemplo emulsionantes aniónicos y no ionógenos, tales como ésteres de ácidos grasos de polioxietileno, éteres de alcoholes grasos de polioxietileno, por ejemplo
55 alquilarilpoliglicoléter, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de arilo así como hidrolizados de

- 5 proteínas; como dispersantes se tienen en cuenta sustancias iónicas y/o no iónicas, por ejemplo de las clases de los alcohol-POE y/o POP éteres, ésteres de ácido y/o de POP-POE, alquilariol y/o POP-POE éteres, aductos de grasas y/o POP-POE, derivados de POE y/o POP-poliol, aductos de POE y/o de POP-sorbitano o de azúcares, sulfatos, sulfonatos y fosfatos de alquilo o arilo o los correspondientes aductos de PO-éteres. Además, oligómeros y polímeros adecuados, por ejemplo a partir de monómeros vinílicos, de ácido acrílico, de OE y/o OP solos o en combinación con por ejemplo (poli)alcoholes o (poli)aminas. Además pueden usarse lignina y sus derivados de ácido sulfónico, celulosas simples y modificadas, ácidos sulfónicos aromáticos y/o alifáticos así como sus aductos con formaldehído.
- 10 Pueden usarse en las formulaciones adhesivos tales como carboximetilcelulosa, polímeros en forma de látex, granos o en polvo sintéticos y naturales, tales como goma arábiga, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), así como fosfolípidos naturales, tales como cefalinas y lecitinas y fosfolípidos sintéticos.
- Pueden usarse colorantes tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo óxido de hierro, óxido de titanio, azul ferrociano y colorantes orgánicos, tales como colorantes de alizarina, azoicos y de ftalocianina metálica y oligonutrientes tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.
- 15 Aditivos adicionales pueden ser aromas, aceites minerales o vegetales dado el caso modificados, ceras y nutrientes (también oligonutrientes), tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.
- Además pueden estar contenidos estabilizadores tales como estabilizadores en frío, conservantes, agentes protectores frente a la oxidación, agentes protectores frente a la luz u otros agentes que mejoran la estabilidad física y/o química.
- 20 Las formulaciones contienen en general entre el 0,01 % y el 98 % en peso de principio activo, preferentemente entre el 0,5 % y el 90 %.
- Los principios activos según la invención pueden usarse como tales o en sus formulaciones también en mezcla con uno o varios fungicidas, bactericidas, acaricidas, nematocidas, insecticidas, microbicidas, abonos, sustancias atrayentes, agentes esterilizantes, agentes sinergistas, sustancias protectoras, semioquímicos y/o reguladores del crecimiento de las plantas, para ampliar de ese modo, por ejemplo, el espectro de acción, para alargar el tiempo de acción, para aumentar la velocidad de acción, para impedir la repelencia o para prevenir el desarrollo de resistencia. Además tales combinaciones de principios activos pueden mejorar el crecimiento de las plantas, pueden aumentar la tolerancia frente a altas o bajas temperaturas, frente a la sequedad o frente al contenido de humedad o salinidad del suelo, pueden aumentar la capacidad de florecer y obtener fruto, pueden simplificar la cosecha y aumentar el rendimiento de la cosecha, pueden acelerar la madurez, pueden aumentar la calidad y/o el valor nutritivo de los productos de cosecha, pueden prolongar la estabilidad de almacenamiento y/o pueden mejorar la procesabilidad de los productos de cosecha. Mediante la combinación de los principios activos de acuerdo con la invención con componentes de mezcla se obtienen efectos sinérgicos, es decir la actividad de la respectiva mezcla es mayor que lo que podía esperarse debido a las actividades de los componentes individuales. Generalmente, las combinaciones pueden usarse tanto como en aplicaciones a semillas como también en mezcla previas, en tanque o acabadas.
- 25 30 35 Cada principio activo adicional puede mezclarse en un amplio intervalo, preferentemente en una proporción de 100:1 a 1.100, de manera especialmente preferente de 5:1 a 1:5 con los principios activos de acuerdo con la invención.
- Ciertos componentes de mezcla especialmente favorables son, por ejemplo, los siguientes
- insecticidas / acaricidas / nematocidas:**
- 40 Los principios activos mencionados en este caso con su "nombre común" se conocen y se describen por ejemplo en el manual de pesticidas ("The Pesticide Manual" 14ª edición, British Crop Protection Council 2006) o pueden buscarse en internet (por ejemplo <http://www.alanwood.net/pesticides>).
- (1) Inhibidores de la acetilcolinesterasa (AChE), tales como por ejemplo
- 45 carbamatos, por ejemplo alanicarb, aldicarb, bendiocarb, benfuracarb, butocarboxima, butoxicarboxima, carbarilo, carbofurano, carbosulfán, etiofencarb, fenobucarb, formetanato, furatiocarb, isoprocarb, metiocarb, metomilo, metolcarb, oxamilo, pirimicarb, propoxur, tiodicarb, tiofanox, triazamato, trimetacarb, XMC y xililcarb; o
- 50 organofosfatos, por ejemplo acefato, azametifos, azinfos (-metilo, -etilo), cadusafos, cloretoxifos, clorfenvinfos, clormefos, clorpirifos (-metilo), coumafos, cianofos, demeton-S-metilo, diazinona, diclorvos/DDVP, dicrotofos, dimetoato, dimetilvinfos, disulfotón, EPN, etiona, etoprofos, famfur, fenamifos, fenitrotona, fentiona, fostiazato, heptenofos, isofenfos, isopropilo salicilato de O-(metoxiaminotio-fosforilo), isoxationa, malationa, mecarbam, metamidofos, metidationa, mevinfos, monocrotofos, naled, ometoato, oxidemeton-metilo, paration (-metilo), fentoato, forato, fosalona, fosmet, fosfamidona, foxima, pirimifos (-metilo), profenofos, propetamfos, protiofos, piraclofos, piridafentiona, quinalfos, sulfotep, tebupirimfos, temefos, terbufos, tetraclorvinfos, tiometona, triazofos, triclorfona y vamidotona.

- (2) Antagonistas de canales de cloruro controlados por GABA, tales como por ejemplo organocloros, por ejemplo clordano y endosulfan (alfa-); o fiproles (fenilpirazoles), por ejemplo etiprol, fipronilo, pirafluprol y piriprol.
- 5 (3) Moduladores de canales de sodio / bloqueadores de canales de sodio dependientes del voltaje, tales como por ejemplo piretroides, por ejemplo acrinatrina, aletrina (d-cis-trans, d-trans), bifentrina, bioaletrina, bioaletrina-S-ciclopentenilo, bioresmetrina, cicloprotrina, ciflutrina (beta-), cihalotrina (gamma-, lambda-), cipermetrina (alfa-, beta-, theta-, zeta-), cifenotrina [isómeros (1R)-trans], deltametrina, dimeflutrina, empenetrina [isómeros (EZ)-(1R)], esfenvalerato, etofenprox, fenpropatrina, fenvalerato, flucitrinato, flumetrina, fluvalinato (tau-), halfenprox, imiprotrina, metoflutrina, 10 permetrina, fenotrina [isómero (1R)-trans], praletrina, proflutrina, piretrina (piretrum), resmetrina, RU 15525, silafluofeno, teflutrina, tetrametrina [isómero (1R)], tralometrina, transflutrina y ZXI 8901; o DDT; o metoxicloro.
- (4) Agonistas del receptor de la acetilcolina nicotínicos, tales como por ejemplo 15 neonicotinoides, por ejemplo acetamiprid, clotianidina, dinotefurano, imidacloprid, nitenpiram, tiacloprid, tiametoxam; o nicotina.
- (5) Moduladores del receptor de la acetilcolina alostéricos (agonistas), tales como por ejemplo espinosinas, por ejemplo espinetoram y espinosad.
- (6) Activadores de canales de cloruro, tales como por ejemplo avermectinas/milbemicinas, por ejemplo abamectina, benzoato de emamectina, lepimectina y milbemectina.
- 20 (7) Análogos de la hormona juvenil, por ejemplo hidropreno, quinopreno, metopreno; o fenoxicarb; piriproxifeno.
- (8) Principios activos con mecanismos de acción desconocidos o no específicos, tales como por ejemplo agentes de fumigación, por ejemplo bromuros de metilo y otros alquilhalogenuro; o cloropicrina; fluoruro de sulfurilo; boráx; tartrato de antimonio y potasio.
- (9) Inhibidores del apetito selectivos, por ejemplo pimetrozina; o flonicamida.
- 25 (10) Inhibidores del crecimiento de ácaros, por ejemplo clofentezina, diflovidazina, hexitiazox, etoxazol.
- (11) Disruptores microbianos de la membrana intestinal de insectos, tales como por ejemplo *Bacillus thuringiensis* subespecie *israelensis*, *Bacillus sphaericus*, *Bacillus thuringiensis* subespecie *aizawai*, *Bacillus thuringiensis* subespecie *kurstaki*, *Bacillus thuringiensis* subespecie *tenebrionis*, y proteínas de plantas de BT, por ejemplo Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1Fa, Cry2Ab, mCry3A, Cry3Ab, Cry3Bb, Cry34/35Ab1.
- 30 (12) Inhibidores de la fosforilación oxidativa, disruptores de ATP, tales como por ejemplo diafentiurona; o compuestos de organoestaño, por ejemplo azociclotina, cihexatina, óxido de fenbutatina; o propargita; tetradifona.
- (13) Desacopladores de la fosforilación oxidativa mediante la interrupción del gradiente de protón H, tales como por ejemplo clorfenapir y DNOC.
- 35 (14) Antagonistas del receptor de la acetilcolina nicotínicos, tales como por ejemplo bensultap, cartap (-clorhidrato), tiocilam, y tiosultap (-sodio).
- (15) Inhibidores de la biosíntesis de quitina, tipo 0, tales como por ejemplo benzoilureas, por ejemplo bistriflurona, clorfluazurona, diflubenzurona, fluciclozurona, flufenoxurona, hexaflumurona, lufenurona, novalurona, noviflumurona, teflubenzurona y triflumurona.
- 40 (16) Inhibidores de la biosíntesis de quitina, tipo 1, tales como por ejemplo buprofezina.
- (17) Principios activos que interfieren en la muda, tales como por ejemplo ciromazina.
- (18) Disruptores / agonistas de ecdisona, tales como por ejemplo diacilhidrazinas, por ejemplo cromafenoazida, halofenoazida, metoxifenoazida y tebufenoazida.

(19) Agonistas octopaminérgicos, tales como por ejemplo amitraz.

(20) Inhibidores del transporte de electrones del complejo III, tales como por ejemplo hidrametilnona; acequinocilo; fluacipirim.

5 (21) Inhibidores del transporte de electrones del complejo I, por ejemplo del grupo de acaricidas METI, por ejemplo fenazaquina, fenpiroximato, pirimidifeno, piridabeno, tebufenpirad, tolfenpirad; o rotenonas (derris).

(22) Bloqueadores de canales de sodio dependientes del voltaje, por ejemplo indoxacarb; metaflumizona.

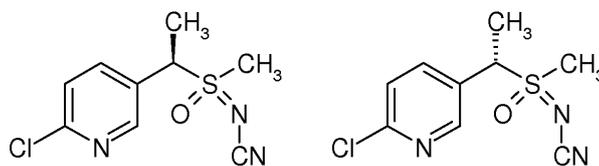
(23) Inhibidores de la acetil-CoA-carboxilasa, tales como por ejemplo derivados de ácido tetrónico, por ejemplo espirociclofeno y espiromesifeno; o derivados de ácido tetrámico, por ejemplo espirotetramato.

10 (24) Inhibidores del transporte de electrones del complejo IV, tales como por ejemplo fosfinas, por ejemplo fosfuro de aluminio, fosfuro de calcio, fosfina, fosfuro de zinc; o cianuro.

(25) Inhibidores del transporte de electrones del complejo II, tales como por ejemplo cienopirafeno.

15 (28) Efectores del receptor de rianodina, tales como por ejemplo diamidas, por ejemplo flubendiamida, clorantraniliprol (rinaxipir), ciantraniliprol (ciazipir) así como 3-bromo-N-{2-bromo-4-cloro-6-[(1-ciclopropiletil)carbamoil]fenil}-1-(3-cloropiridin-2-il)-1H-pirazol-5-carboxamida (conocido por el documento WO2005/077934) o 2-[3,5-dibromo-2-[(3-bromo-1-(3-cloropiridin-2-il)-1H-pirazol-5-il)carbonil]amino]benzoil]-1,2-dimetilhidrazinacarboxilato de metilo (conocido por el documento WO2007/043677).

20 Otros principios activos con mecanismos desconocidos, tales como por ejemplo azadiractina, amidoflumet, benzoximato, bifenazato, quinometionato, criolita, ciflumetofeno, dicofol, fluensulfona (5-cloro-2-[(3,4,4-trifluorobut-3-en-1-il)sulfonyl]-1,3-tiazol), flufenerim, fluopiram, piridalilo y pirfluquinazona; además preparaciones a base de *Bacillus firmus* (1-1582, BioNeem, Votivo) así como los siguientes compuestos eficaces conocidos
 25 4-[[6-bromopirid-3-il]metil](2-fluoroetil)amino}furan-2(5H)-ona (conocido por el documento WO 2007/115644), 4-[[6-fluoropirid-3-il]metil](2,2-difluoroetil)amino}furan-2(5H)-ona (conocido por el documento WO 2007/115644), 4-[[2-cloro-1,3-tiazol-5-il]metil](2-fluoroetil)amino}furan-2(5H)-ona (conocido por el documento WO 2007/115644), 4-[[6-cloropirid-3-il]metil](2-fluoroetil)amino}furan-2(5H)-ona (conocido por el documento WO 2007/115644), 4-[[6-cloropirid-3-il]metil](2,2-difluoroetil)amino}furan-2(5H)-ona (conocido por el documento WO 2007/115644), 4-[[6-cloro-5-fluoropirid-3-il]metil](metil)amino}furan-2(5H)-ona (conocido por el documento WO 2007/115643), 4-[[5,6-dicloropirid-3-il]metil](2-fluoroetil)amino}furan-2(5H)-ona (conocido por el documento WO 2007/115646), 4-[[6-cloro-5-fluoropirid-3-il]metil](ciclopropil)amino}furan-2(5H)-ona (conocido por el documento WO 2007/115643), 4-[[6-cloropirid-3-il]metil](ciclopropil)amino}furan-2(5H)-ona (conocido por el documento EP-A-0 539 588), 4-[[6-cloropirid-3-il]metil](metil)amino}furan-2(5H)-ona (conocido por el documento EP-A-0 539 588), [(6-cloropiridin-3-il)metil](metil)oxido- λ^4 -sulfanilidencianamida (conocido por el documento WO 2007/149134), [1-(6-cloropiridin-3-il)etil](metil)oxido- λ^4 -sulfanilidencianamida (conocido por el documento WO 2007/149134) y sus diastereómeros (A) y (B)



(A)

(B)

35 (también conocidos por el documento WO 2007/149134), [(6-trifluorometilpiridin-3-il)metil](metil)oxido- λ^4 -sulfanilidencianamida (conocido por el documento WO 2007/095229), sulfoxaflor (también conocido por el documento WO 2007/149134), 11-(4-cloro-2,6-dimetilfenil)-12-hidroxi-1,4-dioxa-9-azadiespiro[4.2.4.2]tetradec-11-en-10-ona (conocido por el documento WO 2006/089633), 3-(4'-fluoro-2,4-dimetilbifenil-3-il)-4-hidroxi-8-oxa-1-azaespiro[4.5]dec-3-en-2-ona (conocido por el documento WO 2008/067911), 1-[2-fluoro-4-metil-5-[(2,2,2-trifluoroetil)sulfinil]fenil]-3-(trifluorometil)-1H-1,2,4-triazol-5-amina (conocido por el documento WO 2006/043635), carboxilato de [(3S,4aR,12R,12aS,12bS)-3-[(ciclopropilcarbonil)oxi]-6,12-dihidroxi-4,12b-dimetil-11-oxo-9-(piridin-3-il)-1,3,4,4a,5,6,6a,12,12a,12b-decahidro-2H,11H-benzo[f]pirano[4,3-b]cromen-4-il]metilciclopropano (conocido por el documento WO 2006/129714), 2-ciano-3-(difluorometoxi)-N,N-dimetilbencenosulfonamida (conocido por el documento WO2006/056433), 2-ciano-3-(difluorometoxi)-N-metilbencenosulfonamida (conocido por el documento WO2006/100288), 2-ciano-3-(difluorometoxi)-N-etilbencenosulfonamida (conocido por el documento WO2005/035486), 1,1-dióxido de 4-(difluorometoxi)-N-etil-N-metil-1,2-benzotiazol-3-amina (conocido por el documento WO2007/057407) y N-[1-(2,3-dimetilfenil)-2-(3,5-dimetilfenil)etil]-4,5-dihidro-1,3-tiazol-2-amina (conocido

por el documento WO2008/104503).

5 En una forma de realización preferente de la invención se añade a los agentes fitosanitarios para el aumento de la acción adicionalmente un agente que favorece la penetración. Como agentes que favorecen la penetración se tienen en consideración por ejemplo también sustancias que favorecen la disponibilidad de los compuestos de fórmula (I) en el recubrimiento de pulverización. A esto pertenecen por ejemplo aceites minerales o vegetales. Como aceites se tienen en cuenta todos los aceites minerales o vegetales (dado el caso modificados) que pueden usarse habitualmente en agentes agroquímicos. A modo de ejemplo se mencionan aceite de girasol, aceite de colza, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de colza, aceite de germen de maíz, aceite de semilla de algodón y aceite de soja o los ésteres de los aceites mencionados. Se prefieren aceite de colza, aceite de girasol y sus ésteres metílicos o etílicos, en particular éster metílico del aceite de colza.

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

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

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

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

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

30 Según la invención, pueden tratarse todas las plantas y partes de las plantas. Por plantas se entiende a este respecto todas las plantas y poblaciones de las plantas, tales como plantas de cultivo o plantas silvestres deseadas y no deseadas (incluidas las plantas de cultivo que están presentes de manera natural). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que pueden obtenerse mediante procedimientos de mejora y optimización convencionales o mediante procedimientos biotecnológicos y de tecnología genética o combinaciones de estos procedimientos, 35 incluidas las plantas transgénicas e incluidas las variedades de plantas que no pueden protegerse o que pueden protegerse mediante la ley de protección de variedades. A modo de ejemplo se mencionan las plantas de cultivo importantes, tales como cereales (trigo, arroz), maíz, soja, patata, remolacha azucarera, tomates, guisantes y otras clases de hortalizas, algodón, tabaco, colza, así como plantas de fruto (con las frutas manzana, peras, cítricos y uvas). Por partes de las plantas debe entenderse todas las partes aéreas y subterráneas y órganos de las plantas, 40 tales como brote, hoja, flor y raíz, mencionándose a modo de ejemplo las hojas, acículas, tallos, troncos, flores, cuerpos de fruto, frutos y semillas así como raíces, tubérculos y rizomas. A las partes de las plantas pertenece también el material de cosecha así como material de proliferación vegetativo y generativo, por ejemplo plantones, tubérculos, rizomas, esquejes y semillas.

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

50 Tal como se mencionó ya anteriormente, pueden tratarse según la invención todas las plantas y sus partes. En una forma de realización preferente se tratan las clases de plantas y tipos de plantas que están presentes de manera natural u obtenidas mediante procedimientos de cultivo biológicos convencionales, tales como hibridación o fusión de protoplastos así como su partes. En otra forma de realización preferente se tratan plantas y tipos de plantas transgénicas, que se obtuvieron mediante procedimientos de tecnología genética dado el caso en combinación con procedimientos convencionales (microorganismos modificados genéticamente) y sus partes. Los términos "partes" o 55 "partes de las plantas" o "partes de plantas" se explicaron anteriormente.

De manera especialmente preferente se tratan según la invención plantas de los tipos de plantas habituales en el comercio o que se usan en la práctica respectivamente. Por tipos de plantas se entienden las plantas con nuevas propiedades ("rasgos"), que se han cultivado tanto mediante cultivo convencional, mediante mutagénesis o mediante

técnicas de ADN recombinantes. Estas pueden ser tipos, bio y genotipos.

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

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

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

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

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

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

Del orden Diptera y los subórdenes Nematocera así como Brachycera por ejemplo *Aedes spp.*, *Anopheles spp.*, *Culex spp.*, *Simulium spp.*, *Eusimulium spp.*, *Phlebotomus spp.*, *Lutzomyia spp.*, *Culicoides spp.*, *Chrysops spp.*, *Hybomitra spp.*, *Atylotus spp.*, *Tabanus spp.*, *Haematopota spp.*, *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 Siphonaptera por ejemplo *Pulex spp.*, *Ctenocephalides spp.* (*Ctenocephalides canis*, *Ctenocephalides felis*), *Xenopsylla spp.*, *Ceratophyllus spp.*

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

50 termitas tales como *Kaloterms flavicollis*, *Cryptoterms brevis*, *Heteroterms indicola*, *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes santonensis*, *Reticulitermes lucifugus*, *Mastoterms darwiniensis*, *Zootermopsis nevadensis*, *Coptoterms formosanus*;

lepismátidos tales como *Lepisma saccharina*.

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

pinturas.

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

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

Al mismo tiempo, los compuestos de acuerdo con la invención pueden usarse para la protección de objetos frente al desarrollo de vegetación, especialmente de cascotes, zarandas, redes, construcciones, instalaciones de muelles e instalaciones de señales, que entran en contacto con agua de mar o agua salobre.

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

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

del orden Scorpionidea por ejemplo *Buthus occitanus*.

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

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

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

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

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

25 Del orden Chilopoda por ejemplo *Geophilus spp.*

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

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

30 Del orden Saltatoria por ejemplo *Acheta domesticus*.

Del orden de Dermaptera por ejemplo *Forficula auricularia*.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

15 Los compuestos de fórmula (I) (principios activos) de acuerdo con la invención presentan una excelente acción herbicida contra un amplio espectro de plantas perjudiciales anuales mono- y dicotiledóneas de importancia económica. También plantas perjudiciales perennes difíciles de combatir que brotan de rizomas, pies de injerto u otros órganos duraderos se captan bien por los principios activos.

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

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

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

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

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

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

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

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

50 Con los principios activos de acuerdo con la invención pueden tratarse todas las plantas y partes de plantas. Por plantas se entiende a este respecto todas las plantas y poblaciones de las plantas, tales como plantas de cultivo o plantas silvestres deseadas y no deseadas (incluidas las plantas de cultivo que están presentes de manera natural). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que pueden obtenerse mediante procedimientos de mejora y optimización convencionales o mediante procedimientos biotecnológicos y de tecnología genética o combinaciones de estos procedimientos, incluidas las plantas transgénicas e incluidas las variedades de plantas que no pueden protegerse o
55 que pueden protegerse mediante la ley de protección de variedades. Por partes de las plantas debe entenderse

todas las partes aéreas y subterráneas y órganos de las plantas, tales como brote, hoja, flor y raíz, mencionándose a modo de ejemplo las hojas, acículas, tallos, troncos, flores, cuerpos de fruto, frutos y semillas así como raíces, tubérculos y rizomas. A las partes de las plantas pertenece también el material de cosecha así como material de proliferación vegetativo y generativo, por ejemplo plantones, tubérculos, rizomas, esquejes y semillas.

- 5 El tratamiento de acuerdo con la invención de las plantas y partes de las plantas con los principios activos se realiza directamente o mediante la acción sobre su entorno, hábitat o lugar de almacenamiento según los procedimientos de tratamiento habituales, por ejemplo mediante inmersión, rociado, vaporización, pulverizado, espolvoreado, extensión, inyección y en el caso de material de proliferación, especialmente en el caso de semillas, además mediante envolturas de una capa o de múltiples capas.
- 10 Por tanto es objeto de la presente invención también un procedimiento para combatir plantas no deseadas o para regular el crecimiento de plantas, preferentemente en cultivos de plantas, donde se esparcen uno o varios compuestos de acuerdo con la invención sobre las plantas (por ejemplo plantas perjudiciales tales como malas hierbas mono- o dicotiledóneas o plantas de cultivo no deseadas), la semilla (por ejemplo granos, semillas o órganos de proliferación vegetativa tales como tubérculos o partes de brotes con capullo) o la superficie en la que crecen las plantas (por ejemplo el área de cultivo). A este respecto pueden esparcirse los compuestos de acuerdo con la invención por ejemplo en el procedimiento de pre-siembra (dado el caso también mediante introducción en el suelo), pre-emergencia o post-emergencia. En particular se mencionan a modo de ejemplo algunos representantes de la flora de malas hierbas monocotiledóneas y dicotiledóneas que pueden controlarse mediante los compuestos de acuerdo con la invención sin que mediante la mención deba realizarse una limitación a determinadas especies.
- 15 Plantas perjudiciales 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 Malas hierbas dicotiledóneas de los géneros: *Abutilon, Amaranthus, Ambrosia, Anoda, Anthemis, Aphanes, Artemisia, Atriplex, Bellis, Bidens, Capsella, Carduus, Cassia, Centaurea, Chenopodium, Cirsium, Convolvulus, Datura, Desmodium, Emex, Erysimum, Euphorbia, Galeopsis, Galinsoga, Galium, Hibiscus, Ipomoea, Kochia, Lamium, Lepidium, Lindernia, Matricaria, Mentha, Mercurialis, Mullugo, Myosotis, Papaver, Paribitis, Plantago, Polygonum, Portulaca, Ranunculus, Raphanus, Rorippa, Rotala, Rumex, Salsola, Senecio, Sesbania, Sida, Sinapis, Solanum, Sonchus, Sphenoclea, Stellaria, Taraxacum, Thlaspi, Trifolium, Urtica, Veronica, Viola, Xanthium.*
- 25 Las plantas mencionadas pueden tratarse de manera especialmente ventajosa de acuerdo con la invención con los compuestos de fórmula general I o las mezclas de principios activos de acuerdo con la invención. Los intervalos preferentes indicados anteriormente en los principios activos o mezclas se aplican también para el tratamiento de estas plantas. Se destaca especialmente el tratamiento de plantas con los compuestos o mezclas mencionados especialmente en el presente texto.
- 30 Si se aplican los compuestos de acuerdo con la invención antes de la germinación en la superficie de la tierra, entonces o bien se impide la emergencia de los brotes de malas hierbas completamente o las malas hierbas crecen hasta la fase de cotiledón, sin embargo para entonces su crecimiento y mueren finalmente tras el transcurso de tres a cuatro semanas completamente.
- 35 En la aplicación de los principios activos sobre las partes de las plantas verdes en el procedimiento de post-emergencia se produce tras el tratamiento la interrupción del crecimiento y las plantas perjudiciales se detienen en la fase de crecimiento existente en el momento de la aplicación o mueren tras un cierto tiempo por completo, de modo que de esta manera se suprime de manera duradera y muy temprana una concurrencia de malas hierbas perjudiciales para las plantas de cultivo.
- 40 Aunque los compuestos de acuerdo con la invención presentan una actividad herbicida excelente frente a malas hierbas mono- y dicotiledóneas, se dañan sólo de manera insignificante o no se dañan en absoluto plantas de cultivo de cultivos de importancia económica por ejemplo cultivos dicotiledóneos de los géneros *Arachis, Beta, Brassica, Cucumis, Cucurbita, Helianthus, Daucus, Glycine, Gossypium, Ipomoea, Lactuca, Linum, Lycopersicon, Miscanthus, Nicotiana, Phaseolus, Pisum, Solanum, Vicia*, o cultivos monocotiledóneos de los géneros *Allium, Ananas, Asparagus, Avena, Hordeum, Oryza, Panicum, Saccharum, Secale, Sorghum, Triticale, Triticum, Zea*, dependiendo de la estructura del respectivo compuesto de acuerdo con la invención y su cantidad de aplicación. Los presentes compuestos son muy adecuados por estos motivos para combatir selectivamente el crecimiento de plantas no deseadas en cultivos de plantas tales como plantaciones útiles agrícolas o plantaciones ornamentales.
- 45 Además los compuestos de acuerdo con la invención (dependiendo de su respectiva estructura y de la cantidad de aplicación esparcida) presentan propiedades reguladoras del crecimiento excelentes en plantas de cultivo. Éstos intervienen de manera reguladora en el metabolismo propio de la planta y pueden usarse con ello para influir de manera dirigida en las sustancias de la planta y para simplificar la cosecha tal como por ejemplo promoviendo la desecación y el acortamiento del crecimiento. Además son adecuados también para el control general y la inhibición del crecimiento vegetativo no deseado, sin destruir las plantas a este respecto. Una inhibición del crecimiento
- 50
- 55

vegetativo desempeña en muchos cultivos monocotiledóneos y dicotiledóneos un gran papel, dado que por ejemplo puede reducirse o impedirse completamente la formación de depósitos mediante esto.

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

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

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

25 Debido a sus propiedades herbicidas y reguladoras del crecimiento de las plantas, los principios activos también pueden usarse para combatir plantas perjudiciales en cultivos de plantas conocidas o modificadas genéticamente aún en desarrollo. En general, las plantas transgénicas se distinguen por propiedades especialmente ventajosas, por ejemplo, por resistencias a ciertos pesticidas, principalmente ciertos herbicidas, resistencias a enfermedades de plantas u organismos causantes de enfermedades de plantas, tales como ciertos insectos, nematodos o microorganismos tales como hongos, bacterias o virus. Otras características especiales se refieren, por ejemplo, al material recolectado con respecto a la cantidad, calidad, capacidad de almacenamiento, composición y constituyentes especiales. De esta manera, se conocen plantas transgénicas cuyo contenido de almidón está aumentado, o cuya calidad de almidón se ha alterado, o plantas en las que el material recolectado tiene una composición diferente de ácidos grasos. Otras propiedades especiales pueden encontrarse en una tolerancia o resistencia contra estresores abióticos por ejemplo calor, frío, sequedad, salinidad y radicación ultravioleta. Los principios activos pueden usarse también en plantas transgénicas que se caracteriza por rendimientos superiores, por ejemplo mediante un rendimiento de fotosíntesis mejorado o absorción de nutrientes mejorada.

30 Se prefiere el uso de los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención o sus sales en cultivos transgénicos económicamente importantes de plantas útiles y ornamentales, por ejemplo, de cereales tales como trigo, cebada, centeno, avena, mijo, arroz, mandioca y maíz o incluso en cultivos de remolacha azucarera, algodón, soja, colza, patata, tomate, guisantes y otras hortalizas.

40 Preferentemente pueden usarse los compuestos de fórmula (I) como herbicidas en cultivos de plantas útiles que son resistentes, o que se han hecho resistentes mediante ingeniería genética, a los efectos citotóxicos de los herbicidas.

45 Los procedimientos convencionales para generar nuevas plantas que tienen propiedades modificadas en comparación con las plantas producidas hasta la fecha consisten, por ejemplo, en procedimientos de reproducción tradicionales y la generación de mutantes. Como alternativa, pueden generarse nuevas plantas con propiedades alteradas con la ayuda de procedimientos recombinantes (véanse, por ejemplo, los documentos EP 0221044, EP 0131624). Por ejemplo, se han descrito en varios casos

- modificaciones mediante ingeniería genética de plantas de cultivo con la intención de modificar el almidón sintetizado en las plantas (por ejemplo, documentos WO 92/011376 A, WO 92/014827 A, WO 91/019806 A),
- 50 - plantas de cultivo transgénicas que son resistentes a ciertos herbicidas del tipo de glufosinato (véanse, por ejemplo, los documentos EP 0242236 A, EP0242246 A) del tipo de glifosato (documento WO 92/000377 A) o del tipo de sulfonilurea (documentos EP 0257993 A, US 5,013,659) o a combinaciones o mezclas de estos herbicidas mediante "apilamiento de genes, *gene stacking*", tales como plantas de cultivo transgénicas por ejemplo maíz o soja con el nombre comercial o la denominación Optimum™ GAT™ (Glyphosate ALS Tolerant). Además se han descrito plantas transgénicas que son resistentes a auxinas sintéticas (por ejemplo 2,4 D) con
- 55 "HRAC mode of action Class O" y propionatos de ariloxi-fenoxilo (fop, HRAC, Class A) (DHT, Dow Agroscience Herbicide Tolerance Trait)
- plantas de cultivo transgénicas, por ejemplo, algodón, con la capacidad de producir toxinas de *Bacillus thuringiensis* (toxinas Bt), que hacen que las plantas sean resistentes a ciertas plagas (documentos EP 0142924

A, EP 0193259 A).

- plantas de cultivo transgénicas con una composición de ácidos grasos modificada (documento WO 91/013972 A).
- 5 - plantas modificadas mediante ingeniería genética que presentan resistencias a insectos, por ejemplo basándose en la expresión de toxinas de *Photorhabdus*, *Xenorhabdus Symbionten* de nematodos entomopatógenos y toxinas de arañas, escorpiones, hormigas, avispas parasitarias.
- plantas de cultivo modificadas genéticamente con nuevos constituyentes o metabolitos secundarios, por ejemplo, nuevas fitoalexinas, que producen una mayor resistencia a enfermedades (documentos EP 0309862 A, EP 0464461 A)
- 10 - plantas modificadas genéticamente con una fotorrespiración reducida, que presentan mayores rendimientos y mayor tolerancia a condiciones adversas (EP 0305398 A)
- plantas de cultivo transgénicas que producen proteínas importantes desde el punto de vista farmacéutico o de diagnóstico ("agricultura molecular"),
- plantas de cultivo transgénicas que se caracterizan por mayores rendimientos o mejor calidad,
- 15 - plantas de cultivo transgénicas que se caracterizan por elevadas tolerancias a estresores abióticos y bióticos
- plantas de cultivo transgénicas que se caracterizan por una combinación, por ejemplo, de las nuevas propiedades mencionadas anteriormente ("apilamiento de genes")

En principio, se conoce un gran número de técnicas de biología molecular por medio de las cuales pueden generarse nuevas plantas transgénicas con propiedades modificadas; véase, por ejemplo, I. Potrykus y G. Spangenberg (eds.) *Gene Transfer to Plants*, Springer Lab Manual (1995), Springer Verlag Berlin, Heidelberg. o Christou, "Trends in Plant Science" 1 (1996) 423-431.

Para realizar dichas manipulaciones recombinantes, pueden introducirse en plásmidos moléculas de ácido nucleico que permitan la mutagénesis o cambios de secuencia por recombinación de secuencias de ADN. Por ejemplo, pueden realizarse sustituciones de bases, pueden retirarse secuencias parciales o pueden añadirse secuencias naturales o sintéticas con la ayuda de procedimientos convencionales. Para la unión de los fragmentos de ADN entre sí pueden añadirse adaptadores o ligadores a los fragmentos; véase, por ejemplo, Sambrook y col., 1989, *Molecular Cloning, A Laboratory Manual*, 2ª ed., Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY; o Winnacker "Gene und Klone", VCH Weinheim 2ª ed., 1996

Por ejemplo, la generación de células vegetales con una actividad reducida de un producto génico puede conseguirse mediante la expresión de al menos un ARN antisentido correspondiente, un ARN con sentido para conseguir un efecto de cosupresión o mediante la expresión de al menos una ribozima construida de forma adecuada que escinda específicamente transcritos del producto génico mencionado anteriormente.

Para este fin pueden usarse moléculas de ADN que incluyen la secuencia codificante entera de un producto génico incluyendo cualquier secuencia flanqueante que pueda estar presente, y también moléculas de ADN que sólo incluyen partes de la secuencia codificante, siendo necesario que estas partes sean suficientemente largas para tener un efecto antisentido en las células. También es posible el uso de secuencias de ADN que tienen un alto grado de homología con las secuencias codificantes de un producto génico, pero no son completamente idénticas a las mismas.

Cuando se expresan moléculas de ácido nucleico en plantas, la proteína sintetizada puede localizarse en cualquier compartimento deseado de la célula vegetal. Sin embargo, para conseguir la localización en un compartimento particular, es posible, por ejemplo, unir la región codificante con secuencias de ADN que aseguran la localización en un compartimento particular. Dichas secuencias se conocen por los expertos en la materia (véase, por ejemplo, Braun y col., *EMBO J.* 11 (1992), 3219-3227; Wolter y col., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 85 (1988), 846-850; Sonnewald y col., *Plant J.* 1 (1991), 95-106). Las moléculas de ácido nucleico también pueden expresarse en los orgánulos de las células vegetales.

Las células de plantas transgénicas pueden regenerarse por técnicas conocidas para producir plantas enteras. En principio, las plantas transgénicas pueden ser plantas de cualquier especie vegetal deseada, es decir, no sólo monocotiledóneas sino también dicotiledóneas.

De esta manera, pueden obtenerse plantas transgénicas cuyas propiedades estén alteradas por sobreexpresión, supresión o inhibición de secuencias génicas o genes homólogos (= naturales) o la expresión de secuencias génicas o genes heterólogos (= extraños).

Preferentemente pueden usarse los compuestos (I) de acuerdo con la invención en cultivos transgénicos que sean resistentes a reguladores del crecimiento tales como, por ejemplo, 2,4 D, dicamba, o a herbicidas que inhiben

enzimas esenciales de las plantas, por ejemplo acetil-CoA carboxilasas, acetolactato sintasas (ALS), EPSP sintasas, glutamina sintasas (GS) o hidroxifenilpiruvato dioxigenasas (HPPD), o respectivamente a herbicidas del grupo de los FOP, las sulfonilureas, los glifosatos, glufosinatos o benzoilisoxazoles y principios activos análogos, o a cualquier combinación de estos principios activos.

- 5 - de manera especialmente preferente pueden usarse los compuestos de acuerdo con la invención en plantas de cultivo transgénicas que son resistentes a una combinación de glifosatos y glufosinatos, glifosatos y sulfonilureas o imidazolinonas. De manera muy especialmente preferente pueden usarse los compuestos de acuerdo con la invención en plantas de cultivo transgénicas tales como por ejemplo maíz o soja con el nombre comercial o la denominación Optimum™ GAT™ (Glyphosate ALS Tolerant). Además y de manera especialmente preferente
10 pueden usarse los compuestos de acuerdo con la invención en plantas transgénicas que son resistentes a auxinas sintéticas (por ejemplo 2,4 D) con "HR_AC mode of action Class O" y propionatos de ariloxi-fenoxilo (fop) con "HR_AC mode of action Class A" (por ejemplo DHT, Dow Agrosience Herbicide Tolerance Trait).

15 Cuando los principios activos de acuerdo con la invención se usan en cultivos transgénicos, con frecuencia se observan efectos, además de los efectos sobre plantas perjudiciales que pueden observarse en otros cultivos, que son específicos para la aplicación en el cultivo transgénico en cuestión, por ejemplo, un espectro ampliado especialmente o modificado de malas hierbas que pueden controlarse, proporciones de aplicación modificadas que pueden usarse para la aplicación, preferentemente una buena capacidad de combinación con los herbicidas a los que es resistente el cultivo transgénico, y un efecto sobre el crecimiento y producción de las plantas de cultivo transgénicas.

20 Por tanto es objeto de la invención también el uso de los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención como herbicidas para combatir plantas perjudiciales en plantas de cultivos transgénicas.

Los compuestos de acuerdo con la invención pueden usarse en forma de polvos humectables, concentrados emulsionables, soluciones pulverizables, productos de espolvoreo o productos granulados en las formulaciones habituales. Por tanto son objeto de la invención también agentes herbicidas y reguladores del crecimiento de las
25 plantas que contienen los compuestos de acuerdo con la invención.

Los compuestos de acuerdo con la invención pueden formularse de diversas formas de acuerdo con los parámetros biológicos y/o fisicoquímicos que se requieren. Las formulaciones posibles incluyen, por ejemplo: polvos humectables (WP), polvos solubles en agua (SP), concentrados solubles en agua, concentrados emulsionables (EC), emulsiones (EW) tales como emulsiones de aceite en agua y de agua en aceite, soluciones pulverizables,
30 concentrados en suspensión (SC), dispersiones basadas en aceite o en agua, soluciones miscibles con aceite, suspensiones de cápsulas (CS), productos de espolvoreo (DP), productos desinfectantes, productos granulados para dispersión y aplicación en el sustrato, productos granulados (GR) en forma de microgranulados, granulados de pulverización, granulados revestidos y granulados de adsorción, granulados dispersables en agua (WG), granulados solubles en agua (SG), formulaciones ULV, microcápsulas y ceras.

35 En principio, estos tipos individuales de formulación son conocidos y se describen, por ejemplo, en: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Volumen 7, C. Hanser Verlag Munich, 4ª Ed. 1986, Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N. Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 3ª Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

40 De forma similar, se conocen los coadyuvantes de formulación necesarios, tales como materiales inertes, tensioactivos, disolventes y aditivos adicionales, y se describen, por ejemplo, en: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2ª Ed., Darland Books, Caldwell N. J., H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry"; 2ª Ed., J. Wiley & Sons, N. Y.; C. Marsden, "Solvents Guide"; 2ª Ed., Interscience, N. Y. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N. J.; Sisley y Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N. Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte",
45 Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Volumen 7, C. Hanser Verlag Munich, 4ª Ed. 1986.

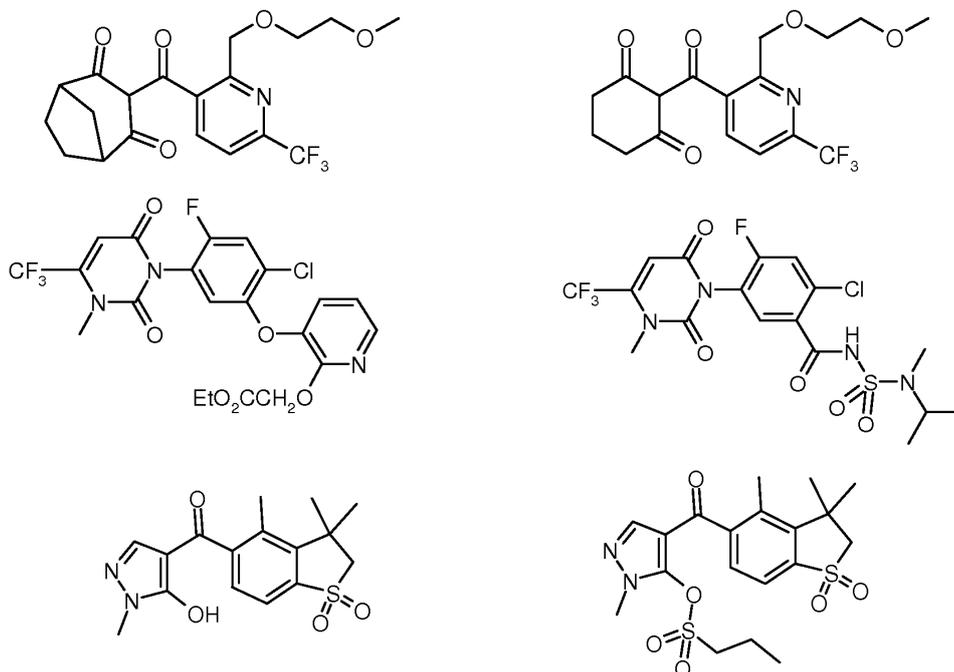
Basándose en estas formulaciones, también es posible producir combinaciones con otros principios activos como pesticidas tales como, por ejemplo, insecticidas, acaricidas, herbicidas, fungicidas y también con protectores, fertilizantes y/o reguladores del crecimiento, por ejemplo en forma de una formulación acabada o como una mezcla
50 en tanque.

Como componentes de combinación para los compuestos de acuerdo con la invención en formulaciones de mezcla o en la mezcla en tanque pueden usarse por ejemplo principios activos conocidos que se basan en la inhibición de
55 por ejemplo acetolactato-sintasa, acetil-CoA-carboxilasa, celulosa-sintasa, enolpiruvilsiquimato-3-fosfato-sintasa, glutamina-sintetasa, p-hidroxifenilpiruvato-dioxigenasa, fitoendesaturasa, fotosistema I, fotosistema II, protoporfirinógeno oxidasa, como se describe, por ejemplo, en Weed Research 26 (1986) 441-445 o en "The Pesticide Manual", 13ª edición, The British Crop Protection Council and the Royal Soc. of Chemistry, 2003 y la bibliografía citada en este documento.

Como herbicidas o reguladores del crecimiento de plantas conocidos que pueden combinarse con los compuestos de acuerdo con la invención, pueden mencionarse por ejemplo los siguientes principios activos:

5 acetoclor, acibenzolar, acibenzolar-S-metilo, acifluorfen, acifluorfen-sódico, aclonifén, alaclor, allidoclor, alloxidim, alloxidim-sódico, ametrín, amicarbazona, amidoclor, amidosulfurón, aminopiridil, amitrol, sulfamato amónico, ancimidol, anilofos, asulam, atrazina, azafenidín, azimsulfurón, aziprotrín, BAH-043, BAS-140H, BAS-693H, BAS-714H, BAS-762H, BAS-776H, BAS-800H, beflubutamid, benazolín, benazolín-etilo, bencarbazona, benfluralín, benfuresato, bensulida, bensulfurón-metilo, bentazona, benzfendizona, benzobiciclón, benzofenap, benzofluór, benzoilprop, bifenox, bilanafos, bilanafos-sódico, bispiribac, bispiribac-sódico, bromacil, bromobutida, bromofenoxim, bromoxinil, bromurón, buminafos, busoxinona, butaclor, butafenacil, butamifos, butenaclor, butralin, butroxidim, butilato, cafenstrol, carbetamida, carfentrazona, carfentrazona-etilo, clometoxifén, clorambén, clorazifop, clorazifop-butilo, clorbromurón, clorbufam, clorfenac, clorfenac-sódico, clorfenprop, clorflurenol, clorflurenol-metilo, cloridazón, clorimurón, clorimurón-etilo, cloruro de clormequat, clornitrofen, cloroftalim, clortaldimetilo, clorotolurón, clorsulfurón, cinidón, cinidón-etilo, cinmetilín, cinosulfurón, cletodim, clodinafop, clodinafop-propargilo, clofencet, clomazona, clomeprop, cloprop, clopiralid, cloransulam, cloransulam-metilo, cumilurón, cianamida, cianazina, ciclanilida, cicloato, ciclosulfamurón, cicloxidim, ciclurón, cihalofop, cihalofop-butilo, ciperquat, ciprazina, ciprazol, 2,4-D, 2,4-DB, daimurón/dimron, dalapon, daminozida, dazomet, n-decanol, desmedifam, desmetrín, detosil pirazolato (DTP), diallato, dicamba, diclobenil, diclorprop, diclorprop-P, diclofop, diclofop-metilo, diclofop-P-metilo, diclosulam, dietatil, dietatil-etilo, difenoxurón, difenzoquat, diflufenicán, diflufenzopir, diflufenzopir-sódico, dimefurón, dikegulac-sódico, dimefurón, dimepiperato, dimetaclor, dimetametetrín, dimetenamid, dimetenamid-P, dimetipín, dimetrasulfurón, dinitramina, dinoseb, dinoterb, difenamid, dipropetrín, diquat, dibromuro de diquat, ditiopir, diurón, DNOC, eglinazina-etilo, endotal, EPTC, esprocarb, etalfuralín, etametsulfurón-metilo, etefón, etidimurón, etiozín, etofumesato, etoxifén, etoxifén-etilo, etoxisulfurón, etobenzanid, F-5331, es decir N-[2-cloro-4-fluoro-5-[4-(3-fluoropropil)-4,5-dihidro-5-oxo-1H-tetrazol-1-il]fenil]-etanosulfonamida, fenoprop, fenoxaprop, fenoxaprop-P, fenoxaprop-etilo, fenoxaprop-P-etilo, fentrazamida, fenurón, flamprop, flamprop-M-isopropilo, flamprop-M-metilo, flazasulfurón, florasulam, fluazifop, fluazifop-P, fluazifop-butilo, fluazifop-P-butilo, fluzolato, flucarbazona, flucarbazona-sódica, flucetosulfurón, flucloalín, flufenacet (tiafluamida), flufenpir, flufenpir-etilo, flumetralín, flumetsulam, flumiclorac, flumiclorac-pentilo, flumioxazín, flumipropín, fluometurón, fluorodifén, fluoroglicofén, fluoroglicofén-etilo, flupoxam, flupropacil, flupropanato, flupirsulfurón, flupirsulfurón-metil-sódico, flurenol, flurenol-butilo, fluridona, fluorocloridona, fluoxipir, fluoxipir-metilo, flurprimidol, flurtamona, flutiacet, flutiacet-metilo, flutiamida, fomesafén, foramsulfurón, forclorfenurón, fosamina, furiloxifén, ácido giberélico, glufosinato, L-glufosinato, L-glufosinato-amónico, glufosinato-amónico, glifosato, glifosato-isopropilamónico, H-9201, halosafén, halosulfurón, halosulfurón-metilo, haloxifop, haloxifop-P, haloxifop-etoxietilo, haloxifop-P-etoxietilo, haloxifop-metilo, haloxifop-P-metilo, hexazinona, HNPC-9908, HOK-201, HW-02, imazametabenz, imazametabenz-metilo, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquín, imazetapir, imazosulfurón, inabenzfida, indanofán, ácido indolacético (IAA), ácido 4-indol-3-ilbutírico (IBA), iodosulfurón, iodosulfurón-metil-sodio, ioxinil, isocarbamid, isopropalín, isotroturón, isourón, isoxaben, isoxaclortol, isoxaflutol, isoxapirifop, IDH-100, KUH-043, KUH-071, karbutilato, ketospiradox, lactofén, lenacil, linurón, hidrazida maleica, MCPA, MCPB, MCPB-metilo, -etilo y -sodio, mecoprop, mecoprop-sódico, mecoprop-butotil, mecoprop-P-butotil, mecoprop-P-dimetilamonio, mecoprop-P-2-etilhexil, mecoprop-P-potasio, mepifenacet, mefluidida, cloruro de mepiquat, mesosulfurón, mesosulfurón-metilo, mesotriona, metabenziazurón, metám, metámifop, metamitrón, metazaclor, metazol, metoxifenona, metildimrón, 1-metilciclopropeno, metilisotiocianato, metobenzurón, metobromurón, metolaclor, S-metolaclor, metosulam, metoxurón, metribuzín, metsulfurón, metsulfurón-metilo, molinato, monalida, monocarbamida, monocarbamida dihidrogensulfato, monolinurón, monosulfurón, monurón, MT 128, MT-5950, es decir, N-[3-cloro-4-(1-metiletil)fenil]-2-metilpentanamida, NGGC-011, naproanilida, napropamida, naptalam, NC-310, es decir 4-(2,4-diclorobenzoil)-1-metil-5-benciloxipirazol, neburón, nicosulfurón, nipiraclorfen, nitalín, nitrofen, nitrofenolato sódico (mezcla de isómero), nitrofluorfen, ácido nonanoico, norflurazón, orbencarb, ortosulfamurón, orizalín, oxadiargil, oxadiazón, oxasulfurón, oxaziclomefona, oxifluorfen, paclobutrazol, paraquat, dicloruro de paraquat, ácido pelargónico (ácido nonanoico), pendimetilín, pendralín, penoxsulam, pentanoclor, pentoxazona, perfluidona, petoxamid, fenisofam, fenmedifam, fenmedifam-etilo, picloram, picolinafén, pinoxadén, piperofos, pirifenop, pirifenop-butilo, pretilaclor, primisulfurón, primisulfurón-metilo, probenazol, profluazol, prociazina, prodiamina, prifluralina, profoxidim, prohexadiona, prohexadiona-cálcica, prohidrojasmona, prometón, prometín, propaclar, propanil, propaquizafop, propazina, profam, propisoclor, propoxicarbazona, propoxicarbazona-sódica, propizamida, prosulfalín, prosulfocarb, prosulfurón, prinaclor, piraclonil, piraflufén, piraflufén-etilo, pirasulfotol, pirazolinato (pirazolato), pirazosulfurón-etilo, pirazoxifén, piribambenz, piribambenz-isopropilo, piribambenz-propilo, piribenzoxim, piributicarb, piridafol, piridato, piritalid, piriminobac, piriminobac-metilo, pirimisulfán, piritiobac, piritiobac-sódico, piroxasulfona, piroxulam, quinclorac, quinmerac, quinoclamina, quizalofop, quizalofop-etilo, quizalofop-P, quizalofop-P-etilo, quizalofop-P-tefuril, rimsulfurón, sebumetón, setoxidim, sidurón, simazina, simetrín, SN-106279, sulcotriona, sulfallato (CDEC), sulfentrazona, sulfometurón, sulfometurón-metilo, sulfosato (glifosato-trimesium), sulfosulfurón, SYN-523, SYP-249, SYP-298, SIP-300, tebutam, tebutiurón, tecnaceno, tefuriltriona, tembotriona, tepraloxidim, terbacil, terbucarb, terbuclor, terbumetón, terbutilazina, terbutrín, TH-547, teniclor, tiafluamida, tiazaflurón, tiazopir, tiazimifén, tidiazurón, tiencarbazona, tiencarbazona-metilo, tifensulfurón, tifensulfurón-metilo, tiobencarb, tiocarbazil, topramezona, tralkoxidim, triallato, triasulfurón, triaziflam, triazofenamida, tribenurón, tribenurón-metilo, ácido tricloroacético (TCA), triclopir, tridifano, trietacina, trifloxisulfurón, trifloxisulfurón-sódico, trifluralín, triflusulfurón, triflusulfurón-metilo, trimeturón, trinaxapac, trinaxapac-etilo, tritosulfurón, tsitodef, uniconazol,

uniconazol-P, vernolato, ZJ-0166, ZJ-0270, ZJ-0543 o ZJ-0862 así como los siguientes compuestos



- 5 Los compuestos se denominan con el nombre común de acuerdo con la Organización Internacional para la Normalización (ISO) o por su nombre químico, o por el número de código y siempre comprenden todas las formas de uso tales como ácidos, sales, ésteres o modificaciones, tales como isómeros, estereoisómeros e isómeros ópticos. A modo de ejemplo se mencionan una o también varias formas de uso o modificaciones.

- 10 Los polvos humectables son preparaciones que pueden dispersarse uniformemente en agua y, además del compuesto activo, aparte de un diluyente o sustancia inerte, también comprenden tensioactivos de tipo iónico y/o no iónico (agentes humectantes, dispersantes), por ejemplo alquilfenoles polioxietilados, alcoholes grasos polioxietilados, aminas grasas polioxietiladas, sulfatos de poliglicol éter de alcohol graso, alcanosulfonatos, alquilbencenosulfonatos, lignosulfonato sódico, 2,2'-dinaftilmetano-6,6'-disulfonato sódico, dibutilnaftalenosulfonato sódico o también oleilmetiltaurida sódica. Para preparar los polvos humectables, los principios activos herbicidas se trituran en partículas finas, por ejemplo en aparatos habituales tales como molinos de martillo, molinos mezcladores y molinos de chorro de aire y simultánea o posteriormente se mezclan con los coadyuvantes de formulación.

- 15 Los concentrados emulsionables se preparan disolviendo el principio activo en un disolvente orgánico, por ejemplo butanol, ciclohexanona, dimetilformamida, xileno o también compuestos aromáticos con punto de ebullición más alto o hidrocarburos o mezclas de los disolventes orgánicos con adición de uno o más tensioactivos de tipo iónico y/o no iónico (emulsionantes). Como emulsionantes pueden usarse por ejemplo: sales de calcio del ácido alquilarilsulfónico tales como dodecibencenosulfonato de calcio, o emulsionantes no iónicos tales como ésteres de poliglicol de ácidos grasos, alquilarilpoliglicoléteres, éteres de poliglicol de alcohol graso, productos de condensación de óxido de propileno-óxido de etileno, alquil poliéteres, ésteres de sorbitano, como por ejemplo ésteres de ácidos grasos de sorbitano, o ésteres de polioxietileno sorbitano, como por ejemplo ésteres de ácidos grasos de polioxietileno-sorbitano.

Los polvos para espolvoreo se obtienen triturando el principio activo con sustancias sólidas distribuidas finalmente, por ejemplo talco, arcillas naturales tales como caolín, bentonita y pirofilita, o tierra de diatomeas.

- 20 Los concentrados de suspensión pueden estar basados en agua o en aceite. Pueden prepararse, por ejemplo, por trituración en húmedo por medio de molinos de perlas comerciales y la adición opcional de tensioactivos como ya se ha indicado, por ejemplo, anteriormente para los otros tipos de formulación.

Pueden prepararse emulsiones, por ejemplo emulsiones de aceite en agua (EW), por ejemplo, por medio de agitadores, molinos coloidales y/o mezcladoras estáticas usando disolventes orgánicos acuosos y opcionalmente tensioactivos como los que, por ejemplo, ya se han indicado anteriormente para los otros tipos de formulación.

- 25 Pueden prepararse productos granulados por pulverización del principio activo en un material inerte granulado con capacidad de adsorción o mediante aplicación de concentrados del principio activo en la superficie de sustancias de soporte, tales como arena, caolinitas o material inerte granulado, por medio de adhesivos, por ejemplo poli(alcohol vinílico), poli(acrilato sódico) o también aceites minerales. Los principios activos adecuados también pueden granularse de la manera habitual para la preparación de granulados de fertilizantes (si se desea como una mezcla

con fertilizantes).

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

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

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

Las preparaciones agroquímicas contienen por regla general del 0,1 % al 99 % en peso, en particular del 0,1 % al 95 % en peso, de compuestos de acuerdo con la invención.

- 15 En los polvos humectables, la concentración de principio activo asciende, por ejemplo, a de aproximadamente el 10 % al 90 % en peso, estando constituido el resto hasta el 100 % en peso por componentes de formulación habituales. En el caso de concentrados emulsionables, la concentración de principio activo puede ascender a de aproximadamente el 1 % al 90 %, preferentemente del 5 % al 80 % en peso. Las formulaciones en forma de polvo contienen del 1 % al 30 % en peso de principio activo, preferentemente en la mayoría de los casos del 5 % al 20 % en peso de principio activo; las soluciones pulverizables contienen de aproximadamente el 0,05 % al 80 % en peso, preferentemente del 2 % al 50 % en peso de principio activo. En el caso de productos granulados dispersables en agua, el contenido en principio activo depende parcialmente de si el compuesto activo está presente en forma líquida o sólida o de los auxiliares de granulación, cargas, etc. que se usen. En los productos granulados dispersables en agua, el contenido en principio activo se encuentra, por ejemplo, entre el 1 % y el 95 % en peso, preferentemente entre el 10 % y el 80 % en peso.

- 25 Además, las formulaciones de principios activos mencionadas contienen dado el caso los adhesivos, agentes humectantes, dispersantes, emulsionantes, agentes de penetración, conservantes, disolventes y agentes anticongelantes, cargas, vehículos y colorantes, antiespumantes, inhibidores de la evaporación y agentes que influyen en el pH y la viscosidad respectivamente habituales.

- 30 Los compuestos de acuerdo con la invención presentan una fuerte acción microbicida y pueden usarse para combatir microorganismos indeseados, tales como hongos y bacterias, en la protección de plantas y en la protección de material.

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

- 35 Pueden usarse bactericidas en la protección de plantas para combatir *Pseudomonadaceae*, *Rhizobiaceae*, *Enterobacteriaceae*, *Corynebacteriaceae* y *Streptomycetaceae*.

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

- 40 enfermedades, provocadas por agentes patógenos del oídio como por ejemplo especies *Blumeria*, como por ejemplo *Blumeria graminis*;
especies *Podosphaera*, como por ejemplo *Podosphaera leucotricha*;
especies *Sphaerotheca*, como por ejemplo *Sphaerotheca fuliginea*;
especies *Uncinula*, como por ejemplo *Uncinula necator*;
enfermedades, provocadas por agentes patógenos de enfermedades de la roya como por ejemplo especies *Gymnosporangium*, como por ejemplo *Gymnosporangium sabinae*;
45 especies *Hemileia*, como por ejemplo *Hemileia vastatrix*;
especies *Phakopsora*, como por ejemplo *Phakopsora pachyrhizi* y *Phakopsora meibomiae*;
especies *Puccinia*, como por ejemplo *Puccinia recondita*;
especies *Uromyces*, como por ejemplo *Uromyces appendiculatus*;
50 enfermedades, provocadas por patógenos del grupo de los oomicetos como por ejemplo especies *Bremia*, como por ejemplo *Bremia lactucae*;
especies *Peronospora*, como por ejemplo *Peronospora pisi* o *P. brassicae*;
especies *Phytophthora*, como por ejemplo *Phytophthora infestans*;
especies *Plasmopara*, como por ejemplo *Plasmopara viticola*;
especies *Pseudoperonospora*, como por ejemplo *Pseudoperonospora humuli* o
55 *Pseudoperonospora cubensis*;
especies *Pythium*, como por ejemplo *Pythium ultimum*;
enfermedades de manchas de las hojas y marchitamiento de las hojas, provocadas por ejemplo por,

- especies *Alternaria*, como por ejemplo *Alternaria solani*;
 especies *Cercospora*, como por ejemplo *Cercospora beticola*;
 especies *Cladosporium*, como por ejemplo *Cladosporium cucumerinum*;
 especies *Cochliobolus*, como por ejemplo *Cochliobolus sativus*
 5 (forma de conidio: Drechslera, sinónimo: Helminthosporium);
 especies *Colletotrichum*, como por ejemplo *Colletotrichum lindemuthianum*;
 especies *Cyloconium*, como por ejemplo *Cyloconium oleaginum*;
 especies *Diaporthe*, como por ejemplo *Diaporthe citri*;
 especies *Elsinoe*, como por ejemplo *Elsinoe fawcettii*;
 10 especies *Gloeosporium*, como por ejemplo *Gloeosporium laeticolor*;
 especies *Glomerella*, como por ejemplo *Glomerella cingulata*;
 especies *Guignardia*, como por ejemplo *Guignardia bidwellii*;
 especies *Leptosphaeria*, como por ejemplo *Leptosphaeria maculans*;
 especies *Magnaporthe*, como por ejemplo *Magnaporthe grisea*;
 15 especies *Mycosphaerella*, como por ejemplo *Mycosphaerella graminicola* y *Mycosphaerella fijiensis*;
 especies *Phaeosphaeria*, como por ejemplo *Phaeosphaeria nodorum*;
 especies *Pyrenophora*, como por ejemplo *Pyrenophora teres*;
 especies *Ramularia*, como por ejemplo *Ramularia collo-cygni*;
 especies *Rhynchosporium*, como por ejemplo *Rhynchosporium secalis*;
 20 especies *Septoria*, como por ejemplo *Septoria apii*;
 especies *Typhula*, como por ejemplo *Typhula incarnata*;
 especies *Venturia*, como por ejemplo *Venturia inaequalis*;
 enfermedades de la raíz y el tallo, provocadas por ejemplo por
 especies *Corticium*, como por ejemplo *Corticium graminearum*;
 25 especies *Fusarium*, como por ejemplo *Fusarium oxisporum*;
 especies *Gaeumannomyces*, como por ejemplo *Gaeumannomyces graminis*;
 especies *Rhizoctonia*, como por ejemplo *Rhizoctonia solani*;
 especies *Tapesia*, como por ejemplo *Tapesia acuformis*;
 especies *Thielaviopsis*, como por ejemplo *Thielaviopsis basicola*;
 30 enfermedades de las espigas y panículas (incluidas mazorcas de maíz), provocadas por ejemplo por
 especies *Alternaria*, como por ejemplo *Alternaria spp.*;
 especies *Aspergillus*, como por ejemplo *Aspergillus flavus*;
 especies *Cladosporium*, como por ejemplo *Cladosporium cladosporioides*;
 especies *Claviceps*, como por ejemplo *Claviceps purpurea*;
 35 especies *Fusarium*, como por ejemplo *Fusarium culmorum*;
 especies *Gibberella*, como por ejemplo *Gibberella zeae*;
 especies *Monographella*, como por ejemplo *Monographella nivalis*;
 enfermedades, provocadas por ustilaginomicetos como por ejemplo
 especies *Sphacelotheca*, como por ejemplo *Sphacelotheca reiliana*;
 40 especies *Tilletia*, como por ejemplo *Tilletia caries*;
 especies *Urocystis*, como por ejemplo *Urocystis occulta*;
 especies *Ustilago*, como por ejemplo *Ustilago nuda*;
 descomposición del fruto provocada por ejemplo por
 especies *Aspergillus*, como por ejemplo *Aspergillus flavus*;
 45 especies *Botrytis*, como por ejemplo *Botrytis cinerea*;
 especies *Penicillium*, como por ejemplo *Penicillium expansum* y *Penicillium purpurogenum*;
 especies *Sclerotinia*, como por ejemplo *Sclerotinia sclerotiorum*;
 especies *Verticillium*, como por ejemplo *Verticillium albo-atrum*;
 marchitamiento y descomposición que proceden del suelo y de las semillas, así como enfermedades de los
 50 brotes, provocadas por ejemplo por
 especies *Alternaria*, como por ejemplo *Alternaria brassicicola*
 especies *Aphanomyces*, como por ejemplo *Aphanomyces euteiches*
 especies *Ascochyta*, como por ejemplo *Ascochyta lentis*
 especies *Aspergillus*, como por ejemplo *Aspergillus flavus*
 55 especies *Cladosporium*, como por ejemplo *Cladosporium herbarum*
 especies *Cochliobolus*, como por ejemplo *Cochliobolus sativus*
 (forma de conidio: Drechslera, Bipolaris sinónimo: Helminthosporium);
 especies *Colletotrichum*, como por ejemplo *Colletotrichum coccodes*;
 especies *Fusarium*, como por ejemplo *Fusarium culmorum*;
 60 especies *Gibberella*, como por ejemplo *Gibberella zeae*;
 especies *Macrophomina*, como por ejemplo *Macrophomina phaseolina*
 especies *Monographella*, como por ejemplo *Monographella nivalis*;
 especies *Penicillium*, como por ejemplo *Penicillium expansum*
 especies *Phoma*, como por ejemplo *Phoma lingam*
 65 especies *Phomopsis*, como por ejemplo *Phomopsis sojae*;
 especies *Phytophthora*, como por ejemplo *Phytophthora cactorum*;

- especies *Pyrenophora*, como por ejemplo *Pyrenophora graminea*
 especies *Pyricularia*, como por ejemplo *Pyricularia oryzae*;
 especies *Pythium*, como por ejemplo *Pythium ultimum*;
 especies *Rhizoctonia*, como por ejemplo *Rhizoctonia solani*;
 5 especies *Rhizopus*, como por ejemplo *Rhizopus oryzae*
 especies *Sclerotium*, como por ejemplo *Sclerotium rolfsii*;
 especies *Septoria*, como por ejemplo *Septoria nodorum*;
 especies *Typhula*, como por ejemplo *Typhula incarnata*;
 especies *Verticillium*, como por ejemplo *Verticillium dahliae*
 10 enfermedades cancerígenas, agallas y escoba de bruja, provocadas por ejemplo por
 especies *Nectria*, como por ejemplo *Nectria galligena*;
 enfermedades de marchitamiento provocadas por ejemplo por
 especies *Monilinia*, como por ejemplo *Monilinia laxa*;
 deformaciones de hojas, flores y frutos, provocadas por ejemplo por
 15 especies *Taphrina*, como por ejemplo *Taphrina deformans*;
 enfermedades de degeneración de plantas leñosas, provocadas por ejemplo por
 especies *Esca*, como por ejemplo *Phaeomoniella chlamydospora* y *Phaeoacremonium aleophilum* y *Fomitiporia mediterranea*;
 enfermedades de flores y semillas, provocadas por ejemplo por
 20 especies *Botrytis*, como por ejemplo *Botrytis cinerea*;
 enfermedades de bulbos de las plantas, provocadas por ejemplo por
 especies *Rhizoctonia*, como por ejemplo *Rhizoctonia solani*;
 especies *Helminthosporium*, como por ejemplo *Helminthosporium solani*;
 enfermedades provocadas por agentes patógenos bacterianos como por ejemplo
 25 especies *Xanthomonas*, como por ejemplo *Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*;
 especies *Pseudomonas*, como por ejemplo *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*;
 especies *Erwinia*, como por ejemplo *Erwinia amylovora*;
 Preferentemente pueden combatirse las siguientes enfermedades de semillas de soja:
 enfermedades fúngicas en hojas, tallos, vainas y semillas originadas por ejemplo por
 30 mancha foliar por *Alternaria* (*Alternaria spec. atrans tenuissima*), Anthracnose (*Colletotrichum gloeosporoides dematium* var. *truncatum*), mancha marrón (*Septoria glycines*), mancha foliar y marchitamiento de las hojas por
Cercospora (*Cercospora kikuchii*), marchitamiento de las hojas por *Choanephora* (*Choanephora infundibulifera trispora* (sin.)), mancha foliar por *Dactuliophora* (*Dactuliophora glycines*), mildiu lanoso (*Peronospora manshurica*), marchitamiento por *Drechslera* (*Drechslera glycini*), mancha foliar de Frogeye (*Cercospora sojina*),
 35 mancha foliar por *Leptosphaerulina* (*Leptosphaerulina trifolii*), mancha foliar por *Phyllosticta* (*Phyllosticta sojaecola*), marchitamiento de tallos y vainas (*Phomopsis sojiae*), oidio (*Microsphaera diffusa*), mancha foliar por
Pyrenochaeta (*Pyrenochaeta glycines*), marchitamiento de partes aéreas, follaje y en telaraña por *Rhizoctonia* (*Rhizoctonia solani*), roya (*Phakopsora pachyrhizi*), roña (*Sphaceloma glycines*), marchitamiento de las hojas por
Stemphylium (*Stemphylium botryosum*), mancha en diana (*Corynespora cassiicola*).
 40 Enfermedades fúngicas en raíces y en la base del tallo originadas por ejemplo por
 podredumbre negra de la raíz (*Calonectria crotalariae*), podredumbre carbonosa (*Macrophomina phaseolina*),
 marchitamiento o sequedad por *Fusarium*, podredumbre de la raíz, y podredumbre del cuello y vaina (*Fusarium oxysporum*, *Fusarium orthoceras*, *Fusarium semitectum*, *Fusarium equiseti*), podredumbre de la raíz por
 45 *Mycocleptodiscus* (*Mycocleptodiscus terrestris*), *Neocosmospora* (*Neocosmospora vasinfecta*), marchitamiento del
 tallo y vaina (*Diaporthe phaseolorum*), cancro del tallo (*Diaporthe phaseolorum* var. *caulivora*), podredumbre por
Phytophthora (*Phytophthora megasperma*), podredumbre marrón del tallo (*Phialophora gregata*), podredumbre
 por *Pythium* (*Pythium aphanidermatum*, *Pythium irregulare*, *Pythium debaryanum*, *Pythium myriotylum*, *Pythium ultimum*), podredumbre de la raíz por *Rhizoctonia*, descomposición y podredumbre del tallo (*Rhizoctonia solani*),
 50 descomposición del tallo por *Sclerotinia* (*Sclerotinia sclerotiorum*), marchitamiento del sur por *Sclerotinia*
 (*Sclerotinia rolfsii*), podredumbre de la raíz por *Thielaviopsis* (*Thielaviopsis basicola*).

Los principios activos de acuerdo con la invención presentan también una acción reconstituyente en plantas. Éstos son adecuados para la movilización del sistema de defensa de la planta frente al ataque mediante microorganismos no deseados.

- 55 Las sustancias que reconstituyen las plantas (que inducen resistencia) deben significar en el presente contexto también aquellas sustancias que pueden estimular el sistema de defensa de plantas, de modo que las plantas tratadas desarrollan una amplia resistencia a estos microorganismos durante la inoculación posterior con microorganismos no deseados.

- 60 Por microorganismos no deseados se entiende en el presente caso hongos, bacterias y virus fitopatógenos. Las sustancias de acuerdo con la invención pueden usarse, por tanto, para proteger plantas frente al ataque mediante los patógenos mencionados dentro de un determinado periodo tras el tratamiento. El periodo, durante el que se obtiene una acción de protección, se extiende en general de 1 a 10 días, preferentemente de 1 a 7 días, tras el tratamiento de las plantas con los principios activos.

La buena compatibilidad con plantas de los principios activos en las concentraciones necesarias para combatir enfermedades de plantas permite un tratamiento de partes de plantas aéreas, de plantas y semillas, y del suelo.

5 A este respecto pueden usarse los principios activos de acuerdo con la invención con resultado especialmente bueno para combatir enfermedades de cereales, como por ejemplo frente a especies Puccinia y de enfermedades en viticultura, cultivo de frutas y hortalizas, como por ejemplo frente a especies Botrytis, Venturia o Alternaria.

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

10 Además puede reducirse, mediante el tratamiento según la invención, el contenido en micotoxinas en el material de cosecha y los alimentos y piensos producidos a partir del mismo. Especialmente, pero no de manera exclusiva, pueden mencionarse según esto las siguientes micotoxinas: desoxinivalenol (DON), nivalenol, 15-Ac-DON, 3-Ac-DON, T2- y HT2-toxina, fumonisina, zearalenona, moniliformina, fusarina, diacetoxiscirpenol (DAS), beauvericina, enniatina, fusaroproliferina, fusarenol, ocratoxinas, patulina, alcaloides de cornezuelo y aflatoxinas, que pueden originarse, por ejemplo, de los siguientes hongos: especie Fusarium, como *Fusarium acuminatum*, *F. avenaceum*, *F. crookwellense*, *F. culmorum*, *F. graminearum* (*Gibberella zeae*), *F. equiseti*, *F. fujikoroii*, *F. musarum*, *F. oxisporum*,
15 *F. proliferatum*, *F. poae*, *F. pseudograminearum*, *F. sambucinum*, *F. scirpi*, *F. semitectum*, *F. solani*, *F. sporotrichoides*, *F. langsethiae*, *F. subglutinans*, *F. tricinctum*, *F. verticillioides* entre otros así como también de especie Aspergillus, especie Penicillium, *Claviceps purpurea*, especie Stachybotrys, entre otros.

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

20 Por materiales técnicos han de entenderse en el presente contexto materiales no vivos que se han preparado para su uso en la técnica. Pueden ser, por ejemplo, materiales técnicos que deben protegerse mediante los principios activos según la invención frente destrucción o modificación microbiana, adhesivos, pegamentos, papel y cartón, materiales textiles, piel, madera, pinturas y artículos de plástico, lubricantes refrigeradores y otros materiales que pueden ser atacados o destruidos por microorganismos. En el contexto de los materiales que van a protegerse se
25 mencionan también partes de instalaciones de producción, por ejemplo circuitos de agua de refrigeración que pueden verse perjudicados mediante la proliferación de microorganismos. En el contexto de la presente invención se mencionan como materiales técnicos preferentemente adhesivos, pegamentos, papeles y cartones, piel, madera, pinturas, lubricantes refrigeradores y líquidos de transmisión de calor, de manera especialmente preferente madera.

30 Como microorganismos que pueden causar una degradación o una modificación de los materiales técnicos, se mencionan, por ejemplo, bacterias, hongos, levaduras, algas y microorganismos mucilaginosos. Preferentemente, los principios activos según la invención actúan frente a hongos, en particular mohos, hongos que decoloran la madera y destruyen la madera (basidiomicetos) así como frente a microorganismos mucilaginosos y algas.

Se mencionan por ejemplo microorganismos de los siguientes géneros:

35 *Alternaria*, como *Alternaria tenuis*,
Aspergillus, como *Aspergillus niger*,
Chaetomium, como *Chaetomium globosum*,
Coniophora, como *Coniophora puetana*,
Lentinus, como *Lentinus tigrinus*,
40 *Penicillium*, como *Penicillium glaucum*,
Polyporus, como *Polyporus versicolor*,
Aureobasidium, como *Aureobasidium pullulans*,
Sclerophoma, como *Sclerophoma pityophila*,
Trichoderma, como *Trichoderma viride*,
45 *Escherichia*, como *Escherichia coli*,
Pseudomonas, como *Pseudomonas aeruginosa*,
Staphylococcus, como *Staphylococcus aureus*.

La presente invención se refiere a un agente para combatir microorganismos no deseados, que comprende al menos uno de los compuestos de acuerdo con la invención.

50 Los compuestos de acuerdo con la invención pueden transformarse para ello, dependiendo de sus respectivas propiedades físicas y/o químicas, en las formulaciones habituales, como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, espumas, pastas, granulados, aerosoles, microencapsulaciones en sustancias poliméricas y en sustancias de peletización para semillas, así como formulaciones de niebla en frío y caliente de ULV.

55 Estas formulaciones se producen de manera conocida, por ejemplo mediante mezclado de los principios activos con diluyentes, o sea disolventes líquidos, gases fluidificados que se encuentran a presión y/o vehículos sólidos, dado el caso con el uso de agentes tensioactivos, o sea agentes emulsionantes y/o agentes dispersantes y/o agentes que generan espuma. En el caso del uso del agua como diluyente pueden usarse, por ejemplo, también disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos se tienen en cuenta esencialmente: compuestos

aromáticos, tales como xileno, tolueno, o alquilnaftalenos, compuestos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobenceno, cloroetileno o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano o parafina, por ejemplo fracciones de petróleo, alcoholes, tales como butanol o glicol así como sus éteres y ésteres, cetonas tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, disolventes muy polares, tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua. Con diluyentes gaseosos fluidificados o vehículos se consideran aquellos líquidos que a temperatura normal y a presión normal son gaseosos, por ejemplo gases propelentes de aerosol, como hidrocarburos halogenados así como butano, propano, nitrógeno y dióxido de carbono. Como vehículos sólidos se tienen en cuenta: por ejemplo polvos de rocas naturales, tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas y polvos de rocas sintéticas, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos. Como vehículos sólidos para productos granulados se tienen en cuenta: por ejemplo rocas naturales rotas o fraccionadas tales como calcita, piedra pómez, mármol, sepiolita, dolomita, así como productos granulados sintéticos a partir de polvos inorgánicos y orgánicos, así como productos granulados a partir de material orgánico tal como serrín, cáscaras de coco, mazorcas de maíz y tallos de tabaco. Como agentes emulsionantes y/o que generan espuma se tienen en cuenta: por ejemplo emulsionantes no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres de ácidos grasos de polioxietileno, éteres de alcoholes grasos de polioxietileno, por ejemplo alquilarilpoliglicol éter, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de arilo así como hidrolizados de proteínas. Como agentes dispersantes se tienen en cuenta: por ejemplo lejías sulfúricas residuales-lignina y metilcelulosa.

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

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

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

Las formulaciones descritas anteriormente pueden usarse en un procedimiento de acuerdo con la invención para combatir para combatir microorganismos no deseados, en el que los compuestos de acuerdo con la invención se aplican en los microorganismos y/o en su hábitat.

La lucha contra hongos fitopatógenos mediante el tratamiento de la semilla de las plantas se conoce desde hace tiempo y es objeto de mejoras constantes. No obstante resultan con el tratamiento de semillas una serie de problemas que no siempre pueden resolverse de manera satisfactoria. De ese modo es deseable desarrollar procedimientos para proteger la semilla y la planta germinante, lo que hace redundante o al menos reduce claramente la aplicación adicional de agentes fitosanitarios tras la siembra o tras la emergencia de las plantas. Es deseable además optimizar la cantidad del principio activo usado en el sentido de que se proteja la semilla y la planta germinante frente a la infestación de hongos fitopatógenos de la mejor manera posible, sin embargo sin dañar a la propia planta mediante el principio activo usado. En particular, los procedimientos para el tratamiento de semillas deben incluir también las propiedades insecticidas intrínsecas de las plantas transgénicas, para conseguir una protección óptima de la semilla y de la planta germinante con un coste mínimo de agentes fitosanitarios.

Por tanto, la presente invención se refiere también en particular a un procedimiento para proteger las semillas y las plantas germinantes frente a la infestación de hongos fitopatógenos, tratándose la semilla con un agente de acuerdo con la invención.

La invención se refiere también al uso de los agentes de acuerdo con la invención para el tratamiento de semillas para proteger a la semilla y la planta germinante frente a hongos fitopatógenos.

Además, la invención se refiere a semillas, que se trataron con un agente de acuerdo con la invención para la protección frente a hongos fitopatógenos.

Una de las ventajas de la presente invención es que debido a las propiedades sistémicas especiales de los agentes según la invención, el tratamiento de la semilla con estos agentes no sólo protege la propia semilla frente a los hongos fitopatógenos, sino también las plantas que nacen de la misma tras la emergencia. De esta manera puede suprimirse el tratamiento inmediato del cultivo en el momento de la siembra o poco después.

De la misma manera debe observarse como ventajoso, que puedan usarse las mezclas según la invención especialmente también en el caso de semillas transgénicas.

Los agentes según la invención son adecuados para proteger las semillas de cualquier tipo de planta, que se utilice en la agricultura, en el invernadero, en los bosques o en la horticultura. A este respecto se trata especialmente de semillas de cereales (como trigo, cebada, centeno, mijo y avena), maíz, algodón, soja, arroz, patatas, girasol, judía, café, remolacha (por ejemplo remolacha azucarera y remolacha forrajera), cacahuete, hortalizas (como tomate,

pepino, cebolla y lechuga), césped y plantas ornamentales. Tiene significado especial el tratamiento de la semilla de cereales (como trigo, cebada, centeno y avena), maíz y arroz.

5 En el contexto de la presente invención se aplica sobre la semilla el agente según la invención solo o en una formulación adecuada. Preferentemente se trata la semilla en un estado en el que es estable de tal modo que no se produce ningún daño en el caso del tratamiento. En general puede realizarse el tratamiento de la semilla en cualquier momento entre la cosecha y la siembra. Habitualmente se usa la semilla que se separó de la planta y se liberó de tubérculos, cáscaras, tallos, envolturas, lana o pulpa de frutos. De ese modo pueden usarse semillas, por ejemplo, que se cultivaron, se purificaron y se secaron hasta un contenido en humedad inferior al 15% en peso. Alternativamente pueden usarse también semillas que tras el secado se trataron, por ejemplo, con agua y entonces se secaron de nuevo.

10 En general, en el caso del tratamiento de la semilla debe prestarse atención a que la cantidad del agente según la invención y/o sustancias adicionales aplicadas sobre la semilla se seleccione de tal manera que la germinación de la semilla no se vea afectada o no se dañe la planta que nace de la misma. Esto debe tenerse en cuenta sobre todo en el caso de principios activos que pueden presentar efectos fitotóxicos en cantidades de aplicación determinadas.

15 Los agentes de acuerdo con la invención pueden aplicarse directamente, o sea sin contener componentes adicionales y sin que se hayan diluido. Por regla general se prefiere aplicar los agentes en forma de una formulación adecuada sobre la semilla. Ciertas formulaciones y procedimientos adecuados para el tratamiento de semillas se conocen por el experto y se describen por ejemplo en los siguientes documentos: US 4.272.417 A, US 4.245.432 A, US 4.808.430 A, US 5.876.739 A, US 2003/0176428 A1, WO 2002/080675 A1, WO 2002/028186 A2.

20 Las combinaciones de principios activos que pueden usarse de acuerdo con la invención pueden convertirse en las formulaciones de agentes desinfectantes habituales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, espumas, pastas en suspensión u otras sustancias de peletización para semillas, así como formulaciones ULV.

25 Estas formulaciones se preparan de manera conocida, mezclando los principios activos o combinaciones de principios activos con aditivos habituales, como por ejemplo diluyentes habituales así como disolventes o diluyentes, colorantes, agentes humectantes, agentes dispersantes, emulsionantes, desespumantes, conservantes, agentes espesantes secundarios, adhesivos, giberelinas y también agua.

30 Como colorantes, que pueden estar contenidos en las formulaciones de agentes desinfectantes que pueden usarse según la invención, se tienen en cuenta todos los colorantes habituales para fines de este tipo. A este respecto pueden usarse tanto pigmentos poco solubles en agua como colorantes solubles en agua. Como ejemplos se mencionan los colorantes conocidos por las denominaciones rodamina B, rojo 112 del pigmento C.I. y rojo 1 del disolvente C.I.

35 Como agentes humectantes, que pueden estar contenidos en las formulaciones de agentes desinfectantes que pueden usarse según la invención, se tienen en cuenta todas las sustancias que fomentan la humectación habituales para las formulaciones de principios activos agroquímicos. Preferentemente pueden usarse sulfonatos de alquilnaftaleno, como sulfonatos de diisopropil- o diisobutilnaftaleno.

40 Como agentes dispersantes y/o emulsionantes, que pueden estar contenidos en las formulaciones de agentes desinfectantes que pueden usarse según la invención, se tienen en cuenta todos los agentes dispersantes no iónicos, aniónicos y catiónicos habituales para la formulación de principios activos agroquímicos. Preferentemente pueden usarse agentes dispersantes no iónicos o aniónicos o mezclas de agentes dispersantes no iónicos o aniónicos. Como agentes dispersantes no iónicos adecuados se mencionan en particular polímeros de bloque de óxido de etileno-óxido de propileno, alquifenolpoliglicoléter así como triestirilfenolpoliglicoléter y sus derivados fosfatados o sulfatados. Los agentes dispersantes aniónicos adecuados son especialmente sulfonato de lignina, sales de poli(ácido acrílico) y condensados de sulfonato de arilo-formaldehído.

45 Como desespumantes pueden estar contenidos en las formulaciones de agentes desinfectantes que pueden usarse según la invención todas las sustancias que inhiben la formación de espuma habituales para la formulación de principios activos agroquímicos. Preferentemente pueden usarse desespumantes de silicona y estearato de magnesio.

50 Como conservantes pueden estar presentes en las formulaciones de agentes desinfectantes que pueden usarse según la invención todas las sustancias que pueden usarse para fines de este tipo en agentes agroquímicos. A modo de ejemplo se mencionan diclorofeno y hemiformal de alcohol bencílico.

Como agentes espesantes secundarios, que pueden estar contenidos en las formulaciones de agentes desinfectantes que pueden usarse según la invención, se tienen en cuenta todas las sustancias que pueden usarse para fines de este tipo en agentes agroquímicos. Preferentemente se tienen en cuenta derivados de celulosa, derivados de ácido acrílico, goma xantana, arcillas modificadas y ácido silícico altamente disperso.

55 Como adhesivos, que pueden estar contenidos en las formulaciones de agentes desinfectantes que pueden usarse según la invención, se tienen en cuenta todos los aglutinantes habituales que pueden usarse en agentes

desinfectantes. Preferiblemente se mencionan polivinilpirrolidona, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico) y tilosa.

Como giberelinas, que pueden estar contenidas en las formulaciones de agentes desinfectantes que pueden usarse según la invención, se tienen en cuenta preferentemente las giberelinas A1, A3 (= ácido giberélico), A4 y A7, usándose de manera especialmente preferente el ácido giberélico. Las giberelinas se conocen (véase R. Wegler "Chemie der Pflanzenschutz- und Schadlingsbekämpfungsmittel", vol. 2, Springer Verlag, 1970, pág. 401-412).

Las formulaciones de agentes desinfectantes que pueden usarse según la invención pueden usarse o bien directamente o tras dilución previa con agua para el tratamiento de semillas del tipo más diverso. De ese modo pueden usarse los concentrados o las preparaciones obtenidas a partir de los mismos mediante dilución con agua para desinfectar la semilla de cereales, como trigo, cebada, centeno, avena y triticale, así como la semilla de maíz, arroz, colza, guisantes, judías, algodón, girasol y nabos o también de semilla de hortalizas de la naturaleza más diversa. Las formulaciones de agentes desinfectantes que pueden usarse según la invención o sus preparaciones diluidas pueden usarse también para desinfectar semillas de plantas transgénicas. A este respecto pueden producirse también efectos sinérgicos adicionales en colaboración con las sustancias formadas mediante expresión.

Para el tratamiento de semillas con las formulaciones de agentes desinfectantes que pueden usarse según la invención o las preparaciones preparadas mediante la adición de agua se tienen en cuenta todos los aparatos mezcladores que pueden usarse habitualmente para la desinfección. En detalle se procede en caso de la desinfección de modo que se pone la semilla en una mezcladora, se añade la cantidad deseada respectivamente de formulaciones de agentes desinfectantes o bien como tal o tras una dilución previa con agua y se mezcla hasta la distribución uniforme de la formulación en la semilla. Dado el caso sigue un proceso de secado.

La cantidad de aplicación de las formulaciones de agentes desinfectantes que pueden usarse según la invención puede variarse dentro de un intervalo más grande. Depende del contenido respectivo de los principios activos en las formulaciones y de la semilla. Las cantidades de aplicación de la combinación de principios activos se encuentran en general entre 0,001 y 50 g por kilogramo de semilla, preferentemente entre 0,01 y 15 g por kilogramo de semilla.

Los compuestos de acuerdo con la invención pueden usarse como tal o en sus formulaciones también en mezcla con fungicidas, bactericidas, acaricidas, nematocidas o insecticidas conocidos, para ampliar de ese modo, por ejemplo, el espectro de acción o prevenir el desarrollo de resistencia.

También es posible una mezcla con otros principios activos conocidos como herbicidas o con fertilizantes y reguladores del crecimiento, sustancias protectoras o productos semioquímicos.

Además, los compuestos de acuerdo con la invención de fórmula (I) presentan también muy buenas acciones antimicóticas. Tienen un espectro de acción antimicótico muy amplio, especialmente frente a dermatofitos y hongos de brotes, moho y hongos difásicos (por ejemplo frente a especies *Candida* como *Candida albicans*, *Candida glabrata*) así como *Epidermophyton floccosum*, especies *Aspergillus* como *Aspergillus niger* y *Aspergillus fumigatus*, especies *Trichophyton* como *Trichophyton mentagrophytes*, especies *Microsporon* como *Microsporon canis* y *audouinii*. La enumeración de estos hongos no representa en ningún caso una limitación del espectro micótico registrable, sino que tiene un carácter únicamente explicativo.

Por tanto, los compuestos de acuerdo con la invención pueden usarse tanto en aplicaciones médicas como en no médicas.

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

También puede tratarse la semilla de las plantas.

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

El procedimiento de tratamiento según la invención se usa preferentemente en organismos modificados genéticamente, como por ejemplo plantas o partes de plantas.

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

5 La expresión “gen heterólogo” significa esencialmente un gen que se prepara o se ensambla fuera de la planta y que con la introducción en el genoma del núcleo celular, el genoma de los cloroplastos o el genoma de hipocondría de la planta transformada confiere propiedades agronómicas nuevas o mejoradas u otras, debido a que se expresa una proteína o polipéptido interesante o debido a que otro gen que está presente en la planta u otros genes que están presentes en la planta se regulan por disminución o se desactivan (por ejemplo por medio de la tecnología antisentido, tecnología de cosupresión o tecnología de ARNi [ARN de interferencia]). Un gen heterólogo, que está presente en el genoma, se denomina también transgén. El transgén, que está definido por su existencia específica en el genoma de las plantas, se denomina como evento de transformación o transgén.

10 Dependiendo de las clases de plantas o tipos de plantas, su ubicación y condiciones de crecimiento (suelos, clima, periodo de vegetación, nutrición) el tratamiento según la invención puede conducir también a efectos (“sinérgicos”) super-aditivos. Así son posibles por ejemplo los efectos siguientes, que superan los efectos que han de esperarse en realidad: bajas cantidades de aplicación y/o ampliaciones del espectro de acción y/o un aumento de la acción de los principios activos y composiciones que pueden usarse de acuerdo con la invención, crecimiento de las plantas mejorado, tolerancia elevada frente a altas o bajas temperaturas, tolerancia elevada frente a la sequedad o frente al porcentaje de humedad o salinidad del suelo, capacidad de florecer elevada, cosecha simplificada, aceleración de la madurez, mayor producción de la cosecha, mayores frutos, mayor altura de las plantas, color verde más intenso de la hoja, florecimiento más temprano, mayor calidad y/o mayor valor nutritivo de los productos de la cosecha, mayor concentración de azúcar en los frutos, mayor estabilidad de almacenamiento y/o procesabilidad de los productos de la cosecha.

20 En ciertas cantidades de aplicación, las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención pueden ejercer también una acción reconstituyente sobre las plantas. Por tanto son adecuadas para la movilización del sistema de defensa de la planta frente al ataque mediante hongos y/o microorganismos y/o virus fitopatógenos no deseados. Esto puede ser, dado el caso, uno de los motivos del aumento de la actividad de las combinaciones de acuerdo con la invención, por ejemplo frente a hongos. Las sustancias que reconstituyen las plantas (que inducen resistencia) deben significar en el presente contexto también aquellas sustancias o combinaciones de sustancias que pueden estimular el sistema de defensa de la planta, de modo que las plantas tratadas presentan un grado de resistencia considerable frente a estos hongos y/o microorganismos y/o virus fitopatógenos no deseados, cuando se inoculan a continuación con hongos y/o microorganismos y/o virus fitopatógenos no deseados. En el presente caso, por hongos y/o microorganismos y/o virus fitopatógenos no deseados se entiende hongos, bacterias y virus fitopatógenos. Las sustancias de acuerdo con la invención pueden usarse, por tanto, para proteger plantas frente al ataque mediante los patógenos mencionados dentro de un determinado periodo tras el tratamiento. El periodo, durante el que se obtiene una acción de protección, se extiende en general de 1 a 10 días, preferiblemente de 1 a 7 días, tras el tratamiento de las plantas con los principios activos.

35 A las plantas y tipos de plantas, que se tratan preferentemente de acuerdo con la invención, pertenecen todas las plantas que disponen de herencia genética, que confiere a estas plantas características útiles, especialmente ventajosas (da igual si se obtuvo esto mediante cultivo y/o biotecnología).

Las plantas que se tratan asimismo preferentemente de acuerdo con la invención, son resistentes frente a uno o varios factores de estrés biótico, es decir estas plantas presentan una defensa mejorada frente a plagas animales y microbianas como nematodos, insectos, ácaros, hongos fitopatógenos, bacterias, virus y/o viroides.

40 Además de las plantas y tipos de plantas mencionados anteriormente, pueden tratarse de acuerdo con la invención también aquellas que son resistentes frente a uno o varios factores de estrés abiótico.

45 A las condiciones de estrés abiótico pueden pertenecer por ejemplo condiciones de sequía, frío y calor, estrés osmótico, saturación del suelo del agua, contenido salino del suelo elevado, exposición elevada a minerales, condiciones de ozono, condiciones de luz intensa, disponibilidad limitada de nutrientes de nitrógeno, disponibilidad limitada de nutrientes de fósforo o prevención de sombra.

50 Las plantas y tipos de plantas, que pueden tratarse asimismo según la invención, son aquellas plantas que se caracterizan por propiedades de cosecha elevadas. Una cosecha elevada puede basarse, en caso de estas plantas, por ejemplo en la fisiología de las plantas mejorada, crecimiento de las plantas mejorado y desarrollo de las plantas mejorado, como eficacia de aprovechamiento del agua, eficacia de retención de agua, aprovechamiento de nitrógeno mejorado, asimilación de carbono elevada, fotosíntesis mejorada, fuerza germinativa reforzada y maduración acelerada. La cosecha puede verse influida además por una arquitectura de la planta mejorada (en condiciones de estrés y de no estrés), entre otras cosas florecimiento temprano, control del florecimiento para la producción de semillas híbridas, vigor de plantas germinativas, tamaño de la planta, número y longitud de internodios, crecimiento de raíces, tamaño de semilla, tamaño de fruto, tamaño de vaina, número de vainas o espigas, número de semillas por vaina o espiga, masa de semillas, relleno de semilla reforzado, caída de semillas reducida, rotura de vainas reducida así como estabilidad. A las características de cosecha adicionales pertenecen la composición de semillas como contenido en hidratos de carbono, contenido en proteínas, contenido en aceites y composición de aceites, valor nutritivo, reducción de los compuestos desfavorables para la nutrición, procesabilidad mejorada y estabilidad de almacenamiento mejorada.

Las plantas, que pueden tratarse según la invención, son plantas híbridas que expresan ya las propiedades de la heterosis o del efecto híbrido, lo que conduce en general a un aumento de la cosecha, un aumento del vigor, mejor salud y mejor resistencia frente a factores de estrés bióticos y abióticos. Tales plantas se generan normalmente debido a que se cruza una línea progenitora de polen estéril consanguínea (el miembro de cruzamiento femenino) con una línea progenitora de polen fértil consanguínea (el miembro de cruzamiento masculino). La semilla híbrida se recoge normalmente de las plantas de polen estéril y se venden a un productor. Las plantas de polen estéril pueden producirse a veces (por ejemplo en el caso de maíz) mediante separación (es decir separación mecánica de los órganos sexuales masculinos o las flores masculinas); sin embargo es habitual que la esterilidad del polen se base en determinantes genéticos en el genoma de las plantas. En este caso, especialmente cuando se trata de la semilla en el caso del producto deseado, dado que se recogerá de las plantas híbridas, normalmente es favorable garantizar que la esterilidad del polen en plantas híbridas, que contienen los determinantes genéticos responsables de la esterilidad del polen, se restaura completamente. Esto puede lograrse asegurándose de que el componente de cruzamiento masculino tenga los genes de restauración de la fertilidad correspondientes, que pueden restaurar la esterilidad del polen en plantas híbridas, que contienen los determinantes genéticos que son responsables de la esterilidad del polen. Los determinantes genéticos de la esterilidad del polen pueden estar localizados en el citoplasma. Ciertos ejemplos de esterilidad del polen citoplasmática (CMS) se describieron, por ejemplo para especies Brassica. Sin embargo, los determinantes genéticos de la esterilidad del polen también pueden estar localizados en el genoma del núcleo celular. Las plantas de polen estéril pueden obtenerse también con procedimientos de biotecnología de las plantas, como la técnica genética. Un agente especialmente favorable para generar plantas de polen estéril se describe en el documento WO 89/10396, en el que, por ejemplo, una ribonucleasa como una barnasa se expresa de manera selectiva en las células de tapetum en los estambres. La fertilidad puede restaurarse entonces mediante la expresión de un inhibidor de la ribonucleasa como barstar en las células de tapetum.

Las plantas o tipos de plantas (que se obtienen con los procedimientos de la biotecnología de plantas, como la técnica genética), que pueden tratarse de acuerdo con la invención, son plantas tolerantes a herbicidas, es decir plantas que se han hecho tolerantes con respecto a uno o varios herbicidas predeterminados. Tales plantas pueden obtenerse o bien mediante transformación genética o mediante selección de plantas que contienen una mutación, que confiere una tolerancia a herbicidas de este tipo.

Ciertas plantas tolerantes a herbicidas son, por ejemplo, plantas tolerantes a glifosatos, es decir plantas que se han hecho tolerantes con respecto al herbicida glifosato o sus sales. De ese modo pueden obtenerse, por ejemplo, plantas tolerantes a glifosatos mediante transformación de las plantas con un gen que codifica para la enzima 5-enolpiruvilshikimato-3-fosfatotransferasa (EPSPS). Ciertos ejemplos de tales genes de EPSPS son el gen AroA (mutante CT7) de la bacteria *Salmonella typhimurium*, el gen CP4 de la bacteria *Agrobacterium sp.*, los genes que codifican para una EPSPS de la petunia, para una EPSPS del tomate o para una EPSPS de Eleusine. Puede tratarse también de una EPSPS mutada. Las plantas tolerantes a glifosatos pueden obtenerse también debido a que se expresa un gen que codifica para una enzima glifosato-oxidoreductasa. Las plantas tolerantes a glifosatos pueden obtenerse también debido a que se expresa un gen que codifica para una enzima glifosato-acetiltransferasa. Las plantas tolerantes a glifosatos pueden obtenerse también debido a que se seleccionan plantas que presentan mutaciones que se producen de manera natural de los genes mencionados anteriormente.

Algunas plantas resistentes a herbicidas son, por ejemplo, plantas que se han hecho tolerantes con respecto a herbicidas que inhiben la enzima glutaminasintasa, como bialaphos, fosfinotricina o glufosinato. Tales plantas pueden obtenerse debido a que se expresa una enzima que desintoxica al herbicida o un mutante de la enzima glutaminasintasa, que es resistente con respecto a la inhibición. Una enzima desintoxicante eficaz de este tipo es por ejemplo una enzima que codifica para una fosfinotricina-acetiltransferasa (como por ejemplo la proteína bar o pat de especies *Streptomyces*). Se describen plantas que expresan una fosfinotricina-acetiltransferasa exógena.

Otras plantas tolerantes a herbicidas son también plantas que se han hecho tolerantes con respecto a los herbicidas, que inhiben la enzima hidroxifenilpiruvatodioxigenasa (HPPD). En caso de las hidroxifenilpiruvatodioxigenasas se trata de enzimas que catalizan la reacción en la que se convierte para-hidroxifenilpiruvato (HPP) en homogeneizado. Las plantas que son tolerantes con respecto a los inhibidores de HPPD, pueden transformarse con un gen que codifica para una enzima HPPD resistente que se produce de manera natural, o un gen que codifica para una enzima HPPD mutada. Una tolerancia con respecto a inhibidores de HPPD puede obtenerse también debido a que se transforman plantas con genes que codifican para ciertas enzimas que permiten la formación de homogeneizado a pesar de la inhibición de la enzima HPPD nativa mediante el inhibidor de HPPD. La tolerancia de plantas con respecto a inhibidores de HPPD puede mejorarse también debido a que se transforman plantas con, además de un gen que codifica para una enzima tolerante a HPPD, un gen que codifica para una enzima prefenatodeshidrogenasa.

Otras plantas resistentes a herbicidas son plantas que se han hecho tolerantes con respecto a inhibidores de acetolactatosintasa (ALS). A los inhibidores de ALS conocidos pertenecen, por ejemplo, herbicidas de sulfonilurea, imidazolinona, triazolopirimidinas, oxi(tio)benzoatos de pirimidinilo y/o sulfonilaminocarbonilimidazolinona. Se sabe que diversas mutaciones en la enzima ALS (también conocida como ácido acetohidroxílico sintasa, AHAS) confieren una tolerancia con respecto a distintos herbicidas o grupos de herbicidas. La preparación de plantas tolerantes a sulfonilurea y plantas tolerantes a imidazolinona se describe en la publicación internacional WO 1996/033270. Otras plantas tolerantes a sulfonilurea e imidazolinona se describen también, por ejemplo, en el documento WO

2007/024782.

Otras plantas resistentes a herbicidas son plantas que se han hecho tolerantes con respecto a inhibidores de ACCasa.

5 Otras plantas que son tolerantes con respecto a imidazolinona y/o sulfonilurea pueden obtenerse mediante mutagénesis inducida, selección en cultivos celulares en presencia del herbicida o mediante cultivo de mutaciones.

10 Las plantas o tipos de plantas (que se obtuvieron según procedimientos de la biotecnología de plantas, como la técnica genética), que pueden tratarse asimismo de acuerdo con la invención, son plantas transgénicas resistentes a insectos, es decir plantas que se han hecho resistentes frente a la infestación con determinados insectos objetivo. Tales plantas pueden obtenerse mediante transformación genética o mediante selección de plantas que contienen una mutación que confiere una resistencia a insectos de este tipo.

La expresión “planta transgénica resistente a insectos” comprende en el presente contexto cualquier planta que contiene al menos un transgén que comprende una secuencia codificante, que codifica para lo siguiente:

15 1) una proteína cristalina insecticida de *Bacillus thuringiensis* o una parte insecticida de la misma, como las proteínas cristalinas insecticidas que se describen *online* en: http://www.lifesci.sussex.ac.uk/Home/Neil_Crickmore/Bt/, se recopilaban, o partes insecticidas de las mismas, por ejemplo proteínas de las clases de proteínas Cry Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1F, Cry2Ab, Cry3Ae o Cry3Bb o partes insecticidas de las mismas; o

20 2) una proteína cristalina de *Bacillus thuringiensis* o una parte de la misma que actúa de manera insecticida en presencia de una segunda proteína cristalina distinta de *Bacillus thuringiensis* o de una parte de la misma, como la toxina binaria que está compuesta por las proteínas cristalinas Cy34 y Cy35; o

3) una proteína híbrida insecticida, que comprende partes de dos proteínas cristalinas insecticidas distintas de *Bacillus thuringiensis*, como por ejemplo un híbrido de las proteínas de 1) anteriormente o un híbrido de las proteínas de 2) anteriormente, por ejemplo la proteína Cry1A.105, que se produce por el evento de maíz MON98034 (documento WO 2007/027777); o

25 4) una proteína según uno de los puntos 1) a 3) anteriormente, en la que se sustituyeron algunos, especialmente de 1 a 10, aminoácidos por otro aminoácido para obtener una actividad insecticida elevada con respecto a un tipo de insecto objetivo y/o para ampliar el espectro de los correspondientes tipos de insectos objetivo y/o debido a modificaciones que se indujeron en el ADN codificante durante la clonación o transformación, como la proteína Cry3Bb1 en eventos de maíz MON863 o MON88017 o la proteína Cry3A en el evento de maíz MIR 604;

30 5) una proteína insecticida secretada de *Bacillus thuringiensis* o *Bacillus cereus* o una parte insecticida de la misma, como las proteínas tóxicas para insectos de acción vegetativa (proteínas insecticidas vegetativas, VIP), que se enumeran en http://www.lifesci.sussex.ac.uk/Home/Neil_Crickmore/Bt/vip.html, por ejemplo proteínas de la clase de proteínas VIP3Aa: o

35 6) una proteína secretada de *Bacillus thuringiensis* o *Bacillus cereus*, que actúa de manera insecticida en presencia de una segunda proteína secretada de *Bacillus thuringiensis* o *B. cereus*, como la toxina binaria que está compuesta de las proteínas VIP1A y VIP2A.

7) una proteína híbrida insecticida, que comprende partes de diversas proteínas secretadas de *Bacillus thuringiensis* o *Bacillus cereus*, como un híbrido de las proteínas de 1) o un híbrido de las proteínas de 2) anteriormente; o

40 8) una proteína según uno de los puntos 1) a 3) anteriormente, en la que se sustituyeron algunos, especialmente de 1 a 10, aminoácidos por otro aminoácido, para obtener una actividad insecticida elevada con respecto a un tipo de insecto objetivo y/o para ampliar el espectro de los correspondientes tipos de insectos objetivo y/o debido a modificaciones que se indujeron en el ADN codificante durante la clonación o transformación (conservándose la codificación para una proteína insecticida), como la proteína VIP3Aa en el evento de algodón COT 102.

45 Naturalmente a las plantas transgénicas resistentes a insectos en el presente contexto pertenecen también cualquier planta que comprende una combinación de genes que codifican para las proteínas de una de las clases 1 a 8 mencionadas anteriormente. En una forma de realización, una planta resistente a insectos contiene más de un transgén, que codifica para una proteína según una de las 1 a 8 mencionadas anteriormente, para ampliar el espectro de los correspondientes tipos de insectos objetivo o para retrasar el desarrollo de una resistencia de los insectos contra las plantas, debido a que se usan distintas proteínas que son insecticidas para el mismo tipo de insectos objetivo, sin embargo presentan un modo de acción distinto, como la unión a distintos puntos de unión a receptor en el insecto.

55 Las plantas o tipos de plantas (que se obtuvieron según procedimientos de la biotecnología de plantas, como la técnica genética), que pueden tratarse asimismo de acuerdo con la invención, son tolerantes con respecto a factores de estrés abióticos. Tales plantas pueden obtenerse mediante transformación genética o mediante selección de plantas que contienen una mutación que confiere una resistencia al estrés de este tipo. A las plantas especialmente útiles con tolerancia al estrés pertenecen las siguientes:

a. plantas que contienen un transgén que puede reducir la expresión y/o la actividad del gen para la poli(ADP-ribosa)polimerasa (PARP) en las células de plantas o plantas.

b. plantas que contienen un transgén que fomenta la tolerancia al estrés, que pueden reducir la expresión y/o la actividad de los genes de las plantas o células de plantas que codifican para PAR_G;

5 c. plantas que contienen un transgén que fomenta la tolerancia al estrés, que codifica para una enzima funcional en plantas de la ruta de biosíntesis de recuperación de nicotinamida adenina dinucleótido, entre otras nicotinamidasa, nicotinatofosforribosiltransferasa, ácido nicotínico mononucleótido adeniltransferasa, nicotinamida adenina dinucleótido sintasa o nicotinamidafosforribosiltransferasa.

10 Las plantas o tipos de plantas (que se obtuvieron según procedimientos de la biotecnología de plantas, como la técnica genética), que pueden tratarse asimismo de acuerdo con la invención, son plantas como plantas de algodón con propiedades de fibra modificadas. Tales plantas presentan una modificación de la cantidad, calidad y/o capacidad de almacenamiento del producto de cosecha y/o propiedades modificadas de determinados componentes del producto de cosecha, como por ejemplo:

15 1) plantas transgénicas que sintetizan un almidón modificado, que está modificado con respecto a sus propiedades química-físicas, especialmente el contenido de amilosa o la proporción amilosa/amilopectina, el grado de ramificación, la longitud de cadena promedio, la distribución de las cadenas secundarias, el comportamiento de la viscosidad, la resistencia de gel, el tamaño de partícula de almidón y/o la morfología de la partícula de almidón en comparación con el almidón sintetizado en plantas o células de plantas de tipo natural, de modo que este almidón modificado es más adecuado para determinadas aplicaciones.

20 2) plantas transgénicas, que sintetizan polímeros de hidratos de carbono distintos de almidón, o polímeros de hidratos de carbono distintos de almidón cuyas propiedades están modificadas en comparación con plantas de tipo natural sin modificación genética. Ciertos ejemplos son plantas que producen polifruktosa, especialmente del tipo inulina y levano, plantas que producen los alfa-1,4-glucanos, plantas que producen los alfa-1,4-glucanos alfa-1,6-ramificados y plantas que producen alternano.

3) plantas transgénicas que producen hialuronano.

25 Las plantas o tipos de plantas (que se obtuvieron según procedimientos de la biotecnología de plantas, como la técnica genética), que pueden tratarse asimismo de acuerdo con la invención, son plantas como plantas de algodón con propiedades de fibras modificadas. Tales plantas pueden obtenerse mediante transformación genética o mediante selección de plantas que contienen una mutación que confiere tales propiedades de fibras modificadas; a ello pertenecen:

- 30 a) plantas como plantas de algodón que contienen una forma modificada de genes de celulasasintasa,
- b) plantas como plantas de algodón que contienen una forma modificada de ácidos nucleicos homólogos de rsw2 o rsw3;
- c) plantas como plantas de algodón con una expresión elevada de la sacarosafosfatosintasa;
- d) plantas como plantas de algodón con una expresión elevada de la sacarosintasa;
- 35 e) plantas como plantas de algodón en las que está modificado el momento del control de paso de los plasmodesmos en la base de las células de fibra, por ejemplo mediante regulación por disminución de la β -1,3-glucanasa selectiva de fibras;
- f) plantas como plantas de algodón con fibras con reactividad modificada, por ejemplo mediante la expresión del gen de N-acetilglucosaminatransferasa, entre otros también nodC, y de genes de quitinasintasa.

40 Las plantas o tipos de plantas (que se obtuvieron según procedimientos de la biotecnología de plantas, como la técnica genética), que pueden tratarse asimismo de acuerdo con la invención, son plantas como colza o plantas de Brassica afines con propiedades modificadas de la composición de aceite. Tales plantas pueden obtenerse mediante transformación genética o mediante selección de plantas que contienen una mutación que confieren tales propiedades de aceite modificadas; a ellas pertenecen:

- 45 a) plantas como plantas de colza, que producen aceite con un alto contenido en ácido oleico;
- b) plantas como plantas de colza, que producen aceite con un bajo contenido en ácido linoléico.
- c) plantas como plantas de colza, que producen aceite con un bajo contenido en ácidos grasos saturados.

50 Las plantas transgénicas especialmente útiles, que pueden tratarse según la invención, son plantas con uno o varios genes que codifican para una o varias toxinas, son las plantas transgénicas que se presentan bajo las siguientes denominaciones comerciales: YIELD GAR_D® (por ejemplo maíz, algodón, soja), KnockOut® (por ejemplo maíz), BiteGard® (por ejemplo maíz), BT-Xtra® (por ejemplo maíz), StarLink® (por ejemplo maíz), Bollgard® (algodón), Nucotr® (algodón), Nucotr 33B® (algodón), NatureGard® (por ejemplo maíz), Protecta® y NewLeaf® (patata). Las plantas tolerantes a herbicidas que pueden mencionarse son por ejemplo tipos de maíz, tipos de algodón y tipos de soja que se presentan bajo las siguientes denominaciones comerciales: Roundup Ready® (tolerancia a glifosato, por ejemplo maíz, algodón, soja), Liberty Link® (tolerancia a fosfotricina, por ejemplo colza), IMI® (tolerancia a

imidazolinona) y SCS® (tolerancia a sulfonilurea), por ejemplo maíz. A las plantas resistentes a herbicidas (plantas cultivadas tradicionalmente con tolerancia a herbicidas) que pueden mencionarse pertenecen los tipos presentados bajo la denominación Clearfield® (por ejemplo maíz)..

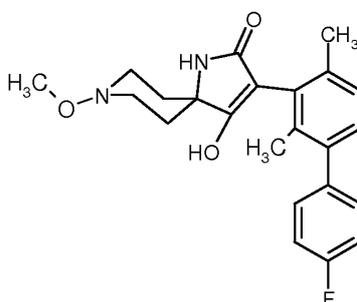
- 5 Las plantas transgénicas especialmente útiles, que pueden tratarse según la invención, son plantas que contienen eventos de transformación o una combinación de eventos de transformación y que se mencionan, por ejemplo, en los archivos de las distintas administraciones nacionales o regionales (véase por ejemplo http://gmoinfo.jrc.it/gmp_browse.aspx y <http://www.agbios.com/dbase.php>).

La denominación “principios activos” o “compuestos” implica siempre también las combinaciones de principios activos mencionadas en el presente documento.

10 **Ejemplos de preparación**

Ejemplo I-a-1

Procedimiento A



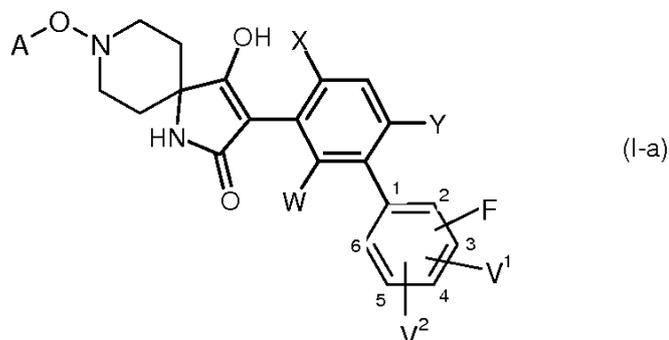
- 15 Se disponen 2,1 g (4,9 mmol) del compuesto de acuerdo con el ejemplo II-1 en 5 ml de N,N-dimetilacetamida y se añadieron gota a gota a 30-40 °C 1,45 (12,3 mmol) de terc-butolato de potasio en 5 ml de N,N-dimetilacetamida. Se agitó posteriormente durante 6 horas a 40 °C.

Tras muestra de cromatografía de capa delgada se lleva la mezcla de reacción a 0-10 °C con ácido clorhídrico 1 N a pH 4 y se concentra la mezcla a vacío. El residuo se cromatografía con n-hexano/isopropanol (gradiente) en gel de sílice.

- 20 Rendimiento: 1,05 g (50,6 % de la teoría) Pf. descomposición

RMN-¹H (400 MHz, d₆-DMSO): δ = 1,46 (a, 2H, CH₂), 1,97, 2,12 (2s, en cada caso 3H, Ar-CH₃), 2,67-270 (m, a, 2H, CH₂-N), 3,44 (s, 3H, N-OCH₃), 7,03-7,05 (d, 1H, Ar-H) 7,10-7,12 (d, 1H, Ar-H), 7,22 - 7,32 (m, 4H, Ar-H), 8,22 (a, 1H, NH), 10,78 (a, 1H OH).

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



N. ejemplo	W	X	Y	F	V ¹	V ²	A	Pf °C
I-a-2	CH ₃	CH ₃	H	4	H	H	C ₂ H ₅ -	216
I-a-3	H	Cl	H	4	H	H	C ₂ H ₅	172

(continuación)

N. ejemplo	W	X	Y	F	V ¹	V ²	A	Pf °C
I-a-4	H	Cl	H	4	H	H	CH ₃	146
I-a-5	H	CH ₃	H	4	H	H	CH ₃	358
I-a-6	H	CH ₃	H	4	H	H	C ₂ H ₅	
I-a-7	Cl	OCH ₃	H	4	H	H	C ₂ H ₅	
I-a-8	CH ₃	C ₂ H ₅	H	4	H	H	CH ₃	131
I-a-9	CH ₃	C ₂ H ₅	H	4	H	H	C ₂ H ₅	149
I-a-10	Cl	OCH ₃	H	4	H	H	CH ₃	201
I-a-11	CH ₃	CH ₃	H	4	3-F	H	C ₂ H ₅	250
I-a-12	CH ₃	CH ₃	H	4	3-Cl	H	C ₂ H ₅	261
I-a-13	CH ₃	CH ₃	H	4	3-F	H	CH ₃	263
I-a-14	CH ₃	CH ₃	H	3	4-Cl	H	C ₂ H ₅	274
I-a-15	CH ₃	CH ₃	H	3	4-Cl	H	CH ₃	268

Analítica:

- 5 (I-a-2) RMN-¹H (600 MHz, CD₃OD): δ = 1,78 (t, 3H, CH₂CH₃), 1,60-1,65 (tm, 2H), 2,04, 2,20 (2s, je 3H, Ar-CH₃), 2,25-2,34 (qm, 2H), 2,75 (m, a, 2H), 3,35-3,38 (cm, 2H), 3,76-3,79 (m, 2H, OCH₂CH₃), 7,06-7,08 (d, 1H, ArH), 7,10-7,14 (m, 3H, ArH), 7,26-7,30 (m, 2H) ppm.
- (I-a-3) RMN-¹H (600 MHz, CD₃OD): δ = 1,18 (t, 3H, CH₂CH₃), 1,63-1,67 (dm, 2H), 2,28 (ct. 2H), 2,75 (ct. 2H), 3,36-3,38 (dm, 2H), 3,77-3,79 (m, 2H, O-CH₂CH₃), 7,15-7,22 (m, 2H, ArH), 7,49-7,58 (m, 3H, ArH), 7,63-7,67 (m, 2H, ArH) ppm.
- 10 (I-a-4) RMN-¹H (400 MHz, d₆-DMSO): δ = 1,46-1,49 (dm, a, 2H), 2,12 (tm, a, 2H), 2,65-2,73 (m, a, 2H), 3,26-3,28 (dm, a, 2H), 3,44 (s, 3H, NOCH₃), 7,27-7,32 ("t", 2H, ArH), 7,47-7,61 (m, 3H, ArH), 7,68-7,71 (m, 2H, ArH), 8,31 (s, a, 1H, NH), 11,15 (s, 1H, OH) ppm.
- (I-a-5) RMN-¹H (600 MHz, CD₃OD): δ = 1,84-1,87, 2,06-2,08 (2d, a, 2H), 2,25 (s, 3H, ArCH₃), 2,48-2,54, 2,62-2,66 (2tm, 2H), 3,53-3,57, 3,74-3,78 (2tm, 2H), 3,98-4,01, 4,08-4,10 (2dm, 2H), 4,02, 4,03 (2s, 3H, NOCH₃), 7,13-7,16 (tm, 2H, ArH), 7,34-7,37 (m, 2H, ArH), 7,48-7,50 (m, 1H, ArH), 7,60-7,63 (m, 2H, ArH) ppm.
- 15 (I-a-6) RMN-¹H (400 MHz, d₆-DMSO): δ = 1,11 (t, 3H, CH₂CH₃), 1,44-1,46 (dm, a, 2H), 2,18 (s y m, a, 5H, ArCH₃), 2,76 (cm, 2H), 3,20-3,22 (d, 2H), 3,64-3,69 (q, a, 2H, NOCH₂CH₃), 7,23-7,31 (m, 4H, ArH), 7,45-7,47 (m, 1H, ArH), 7,62-7,67 (m, 2H, ArH), 8,26 (s, a, 1H, NH), 10,86 (s, a, 1H, OH) ppm.
- (I-a-7) RMN-¹H (400 MHz, d₆-DMSO): δ = 1,10 (t, 3H, CH₂CH₃), 1,42 (m, a, 2H), 2,05-2,09 (m, a, 2H), 2,66-2,71 (m, a, 2H), 3,19 (m, a, 2H), 3,63-3,68 (q, a, 2H, NOCH₂CH₃), 3,74 (s, 3H, ArOCH₃), 7,04-7,06 (d, 1H, ArH), 7,24-7,32 (m, 3H, ArH), 7,39-7,43 (m, 2H, ArH), 8,09 (s, a, 1H, NH), 10,83 (s, a, 1H, OH) ppm.
- (I-a-8) RMN-¹H (400 MHz, d₆-DMSO): δ = 1,06 (t, 3H, CH₂CH₃), 1,42-1,45 (d, a, 2H), 1,96 (s, 3H, ArCH₃), 2,07-2,12 (a, 2H), 2,42-2,48 (q, 2H, ArCH₂CH₃), 2,64-2,70 (m, 2H), 3,44 (s, 3H, NOCH₃), 7,07-7,13 (m, 2H), 7,22-7,33 (m, 4H), 8,20 (s, a, 1H, NH), 10,8 (s, a, 1H, OH) ppm.
- 25 (I-a-9) RMN-¹H (400 MHz, d₆-DMSO): δ = 1,06, 1,11 (2t, en cada caso 3H, CH₂CH₃), 1,41-1,44 (d, a, 2H), 1,96 (s, 3H, ArCH₃), 2,14 (a, 2H), 2,44-2,47 (q, 2H, ArCH₂CH₃), 2,72 (m, a, 2H), 3,21 (m, a, 2H), 3,64-3,69 (q, a, 2H, NOCH₂CH₃), 7,07-7,13 (m, 2H, ArH), 7,22-7,33 (m, 4H, ArH), 8,21 (s, a, 1H, NH), 10,8 (s, a, 1H, OH) ppm.
- (I-a-10) RMN-¹H (400 MHz, d₆-DMSO): δ = 1,43 (cm, a, 2H), 2,08 (cm, a, 2H), 2,67 (cm, a, 2H), 3,25 (cm, a, 2H), 3,43 (s, 3H, NOCH₃), 3,74 (s, 3H, ArOCH₃), 7,04-7,06 (d, 1H, ArH), 7,24-7,32 (m, 3H, ArH), 7,38-7,43 (m, 2H, ArH), 8,10 (s, a, 1H, NH), 10,83 (s, a, 1H, OH) ppm.
- 30 (I-a-11) RMN-¹H (400 MHz, d₆-DMSO): δ = 1,11 (t, 3H, CH₂CH₃), 1,44 (m, a, 2H), 1,98 (s, 3H, ArCH₃), 2,12 (s+m a, 3+2H), 2,73 (m, a, 2H), 3,20-3,22 (m, a, 2H), 3,64-3,69 (q, a, 2H, OCH₂CH₃), 7,05-7,07 (d, 1H, ArH), 7,10-7,13 (m, 2H), 7,28-7,34 (m, 1H, ArH), 7,44-7,51 (m, 1H, ArH), 8,22 (s, a, 1H, NH), 10,79 (s, a, 1H, OH) ppm.

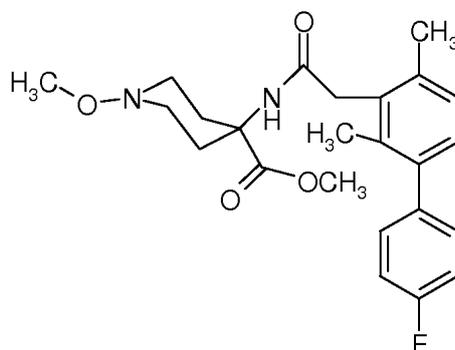
(I-a-12) RMN-¹H (400 MHz, d₆-DMSO): δ = 1,11 (t, 3H, CH₂CH₃), 1,45 (m, a, 2H), 1,97 (s, 3H, ArCH₃), 2,12 (s+m a, 3+2H), 2,73 (m, a, 2H), 3,17-3,20 (m, a, 2H), 3,64-3,69 (q, a, 2H, OCH₂CH₃), 7,06-7,08 (d, 1H, ArH), 7,11-7,13 (d, 1H, ArH), 7,26-7,30 (m, 1H, ArH), 7,43-7,49 (m, 2H, ArH), 8,23 (s, a, 1H, NH), 10,78 (s, a, 1H, OH) ppm.

5 (I-a-13) RMN-¹H (400 MHz, d₆-DMSO): δ = 1,46 (m, a, 2H), 1,98 (s, 3H, ArCH₃), 2,12 (s+m a, 3+2H), 2,66-2,70 (m, a, 2H), 3,25 (m, a, 2H), 3,44 (s, 3H, NOCH₃), 7,05-7,07 (d, 1H, ArH), 7,10-7,13 (m, 2H, ArH), 7,30-7,34 (m, 1H, ArH), 7,44-7,51 (m, 1H, ArH), 8,23 (s, a, 1H, NH), 10,79 (s, a, 1H, OH) ppm.

(I-a-14) RMN-¹H (400 MHz, d₆-DMSO): δ = 1,11 (t, 3H, CH₂CH₃), 1,43 (m, a, 2H), 1,99 (s, 3H, ArCH₃), 2,12 (s+m a, 3H+2H), 2,65-2,68 (m, a, 2H), 3,20-3,22 (m, a, 2H), 3,64-3,69 (q, a, 2H, N-OCH₂CH₃), 7,07-7,09 (d, 1H, NH), 7,12-7,16 (m, 2H, ArH), 7,28-7,32 (dd, 1H, ArH), 7,63 (t, 1H, ArH), 8,22 (s, a, 1H, NH), 10,80 (s, a, 1H, OH) ppm.

10 (I-a-15) RMN-¹H (400 MHz, d₆-DMSO): δ = 1,46 (m, a, 2H), 1,99 (s, 3H, ArCH₃), 2,12 (s+m a, 3H+2H), 2,64-2,70 (m, a, 2H), 3,44 (s, 3H, NOCH₃), 7,07-7,09 (d, 1H, ArH), 7,12-7,16 (m, 2H, ArH), 7,29-7,32 (dm, 1H, ArH), 7,61-7,65 (t, 1H, ArH), 8,23 (s, a, 1H, NH), 10,80 (s, a, OH) ppm.

Ejemplo II-1



15 Bajo argón se disponen 2,5 g (11 mmol) de clorhidrato de éster metílico del ácido 4-amino-1-metoxi-piperidin-4-carboxílico y 100 ml de tetrahidrofurano libre de agua.

A 20 °C se añaden gota a gota 6,4 ml (46 mmol) de trimetilamina.

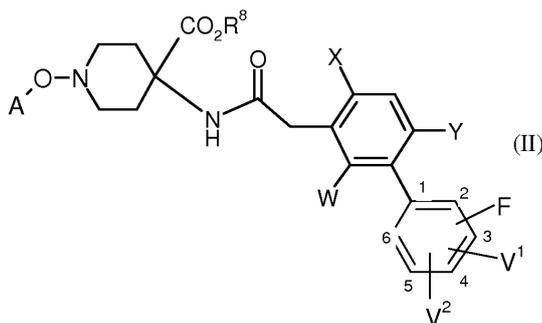
20 Se agita posteriormente durante 1 hora a 50 °C y se mezcla a 20 °C con 3,2 g (12,1 mmol) de ácido 2,6-dimetil-3-(4-fluorofenil)-fenilacético. Tras 15 minutos se añaden gota a gota 4,6 ml de trimetilamina (33 mmol) a esto e inmediatamente después 0,52 ml de oxocloruro de fósforo (6,6 mmol), la solución ebullicará de manera moderada. Se agita posteriormente durante 4 horas a 40 °C y la mezcla de reacción se concentra hasta un cuarto del volumen a vacío, se introducen mediante agitación 100 ml de solución saturada de hidrogenocarbonato de sodio, se extrae con cloruro de metileno, se seca y se concentra a vacío.

El residuo se purifica mediante cromatografía en columna en gel de sílice (n-hexano : isopropanol (gradiente)

25 Rendimiento: 2,15 g (36 % d la teoría), Pf. 131 °C

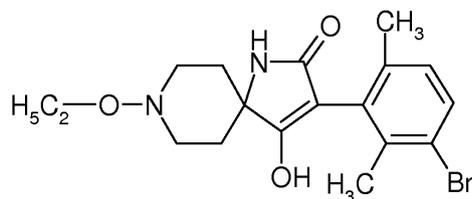
RMN-¹H (400 MHz, CD₃CN): δ = 2,14, 2,33 (2s, en cada caso 3H, Ar-CH₃), 3,44 (s, 3H, NOCH₃), 3,58 (s, 3H, CO₂CH₃), 3,68 (s, 2H, CO-CH₂), 6,63 (a, 1H, NH), 7,00 -7,01 (d, 1H, ArH), 7,07-7,09 (d, 1H, Ar-H), 7,13-7,18 (m, 2H, Ar-H), 7,28-7,31 (m, 2H, Ar-H).

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



N. de ejemplo	W	X	Y	F	V ¹	V ²	A	R8	Pf °C
II-2	CH ₃	CH ₃	H	4	H	H	C ₂ H ₅	CH ₃	160
II-3	H	CH ₃	H	4	H	H	CH ₃	CH ₃	125
II-4	H	CH ₃	H	4	H	H	C ₂ H ₅	CH ₃	129
II-5	H	Cl	H	4	H	H	C ₂ H ₅	CH ₃	161
II-6	H	Cl	H	4	H	H	CH ₃	CH ₃	153
II-7	CH ₃	C ₂ H ₅	H	4	H	H	CH ₃	CH ₃	139
II-8	CH ₃	C ₂ H ₅	H	4	H	H	C ₂ H ₅	CH ₃	75
II-9	Cl	OCH ₃	H	4	H	H	CH ₃	CH ₃	157
II-10	Cl	OCH ₃	H	4	H	H	C ₂ H ₅	CH ₃	167

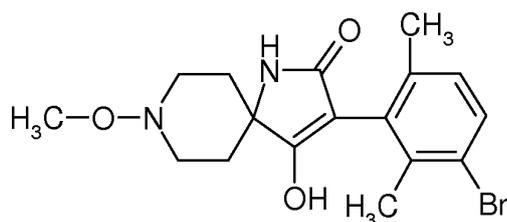
Ejemplo I-a'-1



5 Se disponen 2,9 g (6,78 mmol) del compuesto II'-1 en 10 ml de N,N-dimetilacetamida (DMA). A 40 °C se añade gota a gota una solución de 2,00 g (16,9 mmol) de terc-butolato de potasio en 10 ml de DMA y se agita posteriormente durante 4 h a 40 °C. La mezcla de reacción se ajusta con HCl 1 N a pH 4 y el disolvente se evapora. El residuo se purifica con una instalación de cromatografía Combi Flash en gel de sílice con un gradiente de cloruro de metileno / isopropanol. Se obtienen 2,1 g (≈ 71 % de la teoría) del compuesto I-a'-1 del Pf 201 °C.

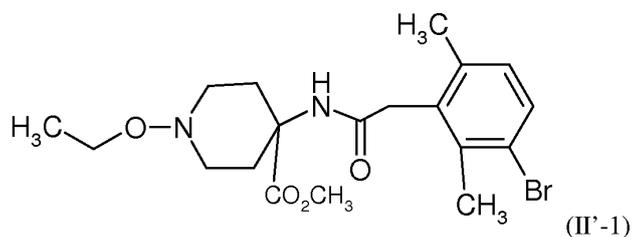
10 RMN-¹H (400 MHz, d₆-DMSO): δ = 1,10 (t, 3H, CH₂CH₃), 1,43 (a, 2H), 2,04 (s, 3H, ArCH₃), 2,08 (a, 2H), 2,16 (s, 3H, Ar-CH₃), 2,67-2,74 (cm, a, 2H), 3,19-3,21 (d, a, 2H), 3,65-3,69 (m, a, 2H, OCH₂CH₃), 6,99-7,00 (d, 1H, ArH), 7,42-7,44 (d, 1H, ArH), 8,25 (a, 1H, NH), 10,92 (a, 1H, OH) ppm.

En analogía al ejemplo (I-a'-1) se obtiene el ejemplo (I-a'-2):



15 RMN-¹H (400 MHz, d₆-DMSO): δ = 1,44-1,48 (cm, 2H), 2,04, 2,15 (2s, en cada caso 3H, ArCH₃), 2,08-2,13 (cm, 2H), 2,67-2,70 (cm, 2H), 3,26-3,27 (m, a, 2H), 3,44 (s, 3H, OCH₃), 6,99-7,01 (d, 1H, ArH), 7,43-7,44 (d, 1H, ArH), 8,31 (a, 1H, NH), 10,97 (a, 1H, OH) ppm.

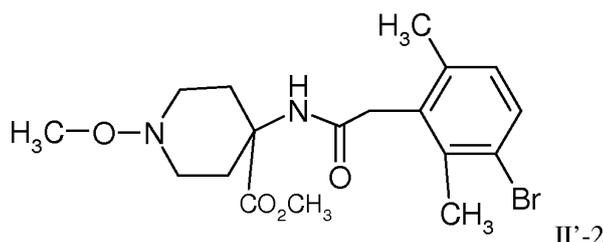
Ejemplo II'-1



5 Se disponen 2,63 (11 mmol) de clorhidrato de éster etílico de ácido 4-amino-1-etoxi-piperidin-4-carboxílico en 100 ml de tetrahidrofurano y se añaden gota a gota 6,5 ml (46 mmol) de trimetilamina. Se agita durante una hora a 50 °C, se enfría hasta 20 °C, se mezcla con 2,94 g (12 mmol) de ácido 3-bromo-2,6-dimetilfenil-acético, se agita posteriormente durante 15 min, se mezcla con 4,6 ml (33 mmol) de trimetilamina y se añaden gota a gota inmediatamente 0,52 ml (6,6 mmol) de oxiclورو de fósforo y se agita posteriormente a continuación durante 4 h a 40 °C. Se separan por filtración las sales y se concentra hasta sequedad. El residuo se separa en una instalación de cromatografía Combi Flash en gel de sílice con n-hexano / isopropanol (gradiente). Se obtienen 3,0 g (≈ 59 % de la teoría) del compuesto (II'-1) del punto de fusión Pf. 168 °C.

10 RMN-¹H (400 MHz, CD₃CN): δ = 1,09 (t, 3H, CH₂CH₃), 2,08-2,17 (m, a, 4H), 2,25, 2,38 (2s, en cada caso 3H, ArCH₃), 2,52 (cm, a, 2H), 3,11 (m, a, 2H), 3,58 (s, 3H, OCH₃), 3,64-3,70 (m+s, 4H, OCH₂, CH₂CO), 6,68 (a, 1H, NH), 6,93-6,95 (d, 1H, ArH), 7,36-7,38 (d, 1, ArH) ppm.

En analogía al ejemplo II'-1 se obtiene el ejemplo II'-2:



15 RMN-¹H (400 MHz, CD₃CN): δ = 2,09-2,13 (m, 4H), 2,25, 2,38 (2s, en cada caso 3H, ArCH₃), 2,45-2,50 (cm, a, 2H), 3,16 (m, a, 2H), 3,45 (s, 3H, NOCH₃), 3,58 (s, 3H, CO₂CH₃), 3,67 (s, 2H, CH₂-CO), 6,67 (a, 1H, NH), 6,93-6,95 (d, 1H, ArH), 7,36-7,38 (d, 1H, ArH) ppm.

Ejemplos de aplicación

Ejemplo 1

Prueba de *Phaedon* (tratamiento de pulverización PHAECO)

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

Emulsionante: 0,5 partes en peso de alquilarilpoliglicol éter

25 Para preparar una preparación de principios activos conveniente se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua que contiene emulsionante hasta la concentración deseada. Se pulverizan hojas de col china (*Brassica pekinensis*) con una preparación de principios activos de la concentración deseada y tras el secado se ocupan con larvas del escarabajo de la hoja de rábano (*Phaedon cochleariae*).

Tras 7 días se determina la acción en %. A este respecto el 100 % significa que se murieron todas las larvas de escarabajo; el 0 % significa que no se murió ninguna larva de escarabajo.

30 En esta prueba muestran por ejemplo los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación una acción del 83 % con una cantidad de aplicación de 500 g/ha: n.º de ejemplo: I-a-1
100 % con una cantidad de aplicación de 500 g/ha: n.º de ejemplo. I-a-2, I-a-3, I-a-8, I-a-9
100 % con una cantidad de aplicación de 100 g/ha: n.º de ejemplo. I-a-6

Ejemplo 2

35 Prueba de *Spodoptera frugiperda* (tratamiento de pulverización SPODFR)

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

Emulsionante: 0,5 partes en peso de alquilarilpoliglicol éter

40 Para preparar una preparación de principios activos conveniente se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua que contiene emulsionante hasta la concentración deseada. Se pulverizan hojas de maíz (*Zea mays*) con una preparación de principios activos de la concentración deseada y tras el secado se ocupan con orugas de rosquilla verde (*Spodoptera frugiperda*).

Tras 7 días se determina la acción en %. A este respecto el 100 % significa que se murieron todas las orugas; el 0 % significa que no se murió ninguna oruga.

En esta prueba muestran por ejemplo los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación una acción del 83 % con una cantidad de aplicación de 500 g/ha: n.º de ejemplo: I-a-1, I-a-3, I-a-4, I-a-12

5 100 % con una cantidad de aplicación de 500 g/ha: n.º de ejemplo. I-a-2, I-a-5, I-a-6, I-a-14, I-a-15

Ejemplo 3

Prueba de *Myzus* (tratamiento de pulverización MYZUPE)

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

10 Emulsionante: 0,5 partes en peso de alquilarilpoliglicol éter

Para preparar una preparación de principios activos conveniente se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua que contiene emulsionante hasta la concentración deseada. Las hojas de col china (*Brassica pekinensis*), que están infestadas por todos los estadios pulgón de la hoja verde del melocotonero (*Myzus persicae*), se pulverizan con una preparación de principios activos de la concentración deseada. Tras 6 días se determina la acción en %. A este respecto el 100 % significa que se murieron todos los pulgones; el 0 % significa que no se murió ningún pulgón.

15 En esta prueba muestran por ejemplo los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación una acción del 90 % con una cantidad de aplicación de 500 g/ha: n.º de ejemplo: I-a-1, I-a-8, I-a-9
20 100 % con una cantidad de aplicación de 500 g/ha: n.º de ejemplo. I-a-2, I-a-3, I-a-4, I-a-5, I-a-6, I-a-7, I-a-10, I-a-11, I-a-12, I-a-13, I-a-14, I-a-15.

Ejemplo 4

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

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

25 Emulsionante: 0,5 partes en peso de alquilarilpoliglicol éter

Para preparar una preparación de principios activos conveniente se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua que contiene emulsionante hasta la concentración deseada. Las hojas de judías (*Phaseolus vulgaris*), que están infestadas por todos los estadios de la araña roja común (*Tetranychus urticae*) se pulverizan con una preparación de principios activos de la concentración deseada.

30 Tras 6 días se determina la acción en %. A este respecto el 100 % significa que se murieron todas las arañas rojas; el 0 % significa que no se murió ninguna araña roja.

En esta prueba muestran por ejemplo los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación una acción del 90 % con una cantidad de aplicación de 100 g/ha: n.º de ejemplo: I-a-3, I-a-5, I-a-6, I-a-7, I-a-8, I-a-9, I-a-10, I-a-14, del 100 % con una cantidad de aplicación de 100 g/ha: n.º de ejemplo. I-a-2, I-a-4, I-a-11, I-a-12, I-a-13, I-a-15

35

Ejemplo 5

Prueba de *Boophilus microplus* (inyección BOOPMI)

Disolvente: dimetilsulfóxido

Para preparar una preparación de principios activos conveniente se mezclan 10 mg de principio activo con 0,5 ml de disolvente y se diluye el concentrado con disolvente hasta la concentración deseada. La solución de principio activo se inyecta en el abdomen (*Boophilus microplus*), los animales se transfieren a discos y se conservan en una habitación climatizada. El control de la acción se realiza en depósito de huevos fértiles.

40

Tras 7 días se determina la acción en %. A este respecto el 100 % significa que ninguna garrapata ha puesto huevos fértiles.

45 En esta prueba muestran por ejemplo los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación una acción del 90 % con una cantidad de aplicación de 20 mg / animal : I-a-2

En esta prueba muestran por ejemplo los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación una acción del 95 % con una cantidad de aplicación de 20 mg / animal : I-a-1

Ejemplo 6**Prueba de *Lucilia cuprina* (LUCICU)**

Disolvente: dimetilsulfóxido

5 Para preparar una preparación de principios activos conveniente se mezclan 10 mg de principio activo con 0,5 ml de dimetilsulfóxido y se diluye el concentrado con disolvente hasta la concentración deseada. Los recipientes que contienen carne de caballo que se trató con la preparación de principios activos de la concentración deseada se ocupan con aproximadamente 20 larvas de *Lucilia cuprina*.

Tras 2 días se determina la destrucción en %. A este respecto significa el 100 % que todas las larvas se murieron; el 0 % significa que no se murió ninguna larva.

10 En esta prueba muestran por ejemplo los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación una acción del 80 % con una cantidad de aplicación de 100 ppm: l-c-2

En esta prueba muestran por ejemplo los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación una acción del 90 % con una cantidad de aplicación de 100 ppm : l-a-1, l-a-2

Ejemplo 7

15 1. Acción herbicida en la preemergencia

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

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

25 Los siguientes compuestos muestran, además de los compuestos mencionados anteriormente, en la preemergencia con 320 g/ha a.i. frente a *Lolium multiflorum* y *Setaria viridis* una acción del 90 %: l-1-a-1

Los siguientes compuestos muestran, además de los compuestos mencionados anteriormente, en la preemergencia con 320 g/ha a.i. frente a *Echinochloa crus-galli* una acción del 100 %: l-a-2.

2. Acción herbicida en la postemergencia

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

40 Además de los compuestos mencionados anteriormente, los siguientes compuestos muestran en la preemergencia con 80 g/ha frente a *Echinochloa crus-galli* y *Lolium multiflorum* una acción del 90 %: l-a-3, l-a-4, l-a-5.

Ejemplo 8: Aumento de la penetración en la planta mediante sales de amonio o fosfonio y aumento sinérgico de la penetración en la planta mediante sales de amonio en combinación con agentes que favorecen la penetración

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

Se usaron hojas que se cortaron de manzanos de la clase Golden Delicious en su estado completamente desarrollado. Se realizó el aislamiento de las cutículas de manera que

50 - en primer lugar se rellenaron los discos de hojas punzonadas y marcadas con colorante por la parte inferior, por medio de infiltración a vacío con una solución de pectinasa (del 0,2% al 2%) tamponada hasta un valor de pH entre 3 y 4,

- después se añadió azida sódica y
- se dejaron en reposo los discos de hojas así tratados hasta la disolución de la estructura de hoja original y hasta el desprendimiento de la cutícula no celular.

5 Después se usaron de manera adicional sólo las cutículas libres de estomas y pelos de las partes superiores de las hojas. Se lavaron múltiples veces de manera alterna con agua y una solución tampón de valor de pH 7. La cutícula limpia obtenida se montó finalmente sobre una placa de teflón y se alisó con un haz de luz de poca potencia y se secó.

10 En la siguiente etapa se introdujo la membrana de la cutícula así obtenida para estudios del transporte de membrana en células de difusión (= cámara de transporte) de metal noble. Para esto se colocaron las cutículas con una pinza de manera centrada sobre los bordes de las células de difusión untados con grasa de silicona y se cerraron con un anillo también engrasado. La disposición se seleccionó de tal manera que los lados externos morfológicos de las cutículas estaban dirigidos hacia fuera, o sea hacia el aire, mientras que los lados internos originales estaban vueltos hacia el interior de las células de difusión.

15 Las células de difusión estaban rellenas con una solución al 30 % de etilenglicol/agua. Para la determinación de la penetración se aplicaron en cada caso 10 µl del caldo de pulverización de la composición indicada a continuación sobre las partes externas de la cutícula. La aplicación del caldo de pulverización se realiza con agua corriente local de dureza de agua media.

20 Tras la aplicación del caldo de pulverización se dejó evaporar el agua, se giró la cámara y se colocó en un baño termostático, en el que se ajustó la temperatura y la humedad del aire a través de la cutícula mediante un flujo de aire ligero sobre la cutícula con el depósito de pulverización (20 °C, 60 % de hr). Un automuestreador recogió alícuotas a intervalos regulares y se determinó el contenido en principio activo con HPLC.

Los resultados de ensayo se deducen de la siguiente tabla. En el caso de los números indicados se trata de valores promedio de 8 a 10 mediciones. Puede observarse claramente que ya sulfato de amonio solo mejora claramente la penetración y se produce junto con RME un efecto super-aditivo (sinérgico).

25 **Tabla**

Principio activo	Penetración tras 24 h / %			
	EC	EC + AS (1 g/l)	EC + RME (1 g/l)	EC + RME (1 g/l) + AS (1 g/l)
Ejemplo I-a-1 300 ppm en DMF / emulsionante W 7:1 (p/p)	< 0,2	3,8	0,8	19
	EC	EC+DAHP (1 g/l)	EC+RME (1 g/l)	EC+RME (1 g/l) +DAHP (1 g/l)
	< 0,2	2,3	0,8	15

RME = éster metílico de aceite de colza (uso formulado como 500 EW, indicación de concentración en g de principio activo /1)

AS = sulfato de amonio

DAHP = hidrogenofosfato de diamonio

EC = concentrado emulsionable

30 **Tabla**

Principio activo	Penetración tras 24 h / %			
	EC	EC + AS (1 g/l)	EC + RME (1 g/l)	EC + RME (1 g/l) + AS(1 g/l)
Ejemplo I-1-a-2 300 ppm en DMF / emulsionante W 7:1 (p/p)	1,4	3,8	1,7	17
	EC	EC+DAHP (1 g/l)	EC+RME (1 g/l)	EC+RME (1 g/l) +DAHP (1 g/l)
	1,4	3,9	1,7	21

Ejemplo 9: Aumento de acción mediante sales de amonio en combinación con agentes que favorecen la penetración

Prueba de *Myzus persicae*

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

10 Para la preparación de un preparado de principio activo conveniente se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada. Para la aplicación con sales de amonio y agentes que favorecen la penetración (éster metílico de aceite de colza 500 EW) se añaden éstos respectivamente en una concentración de 1000 ppm a.i. del caldo de pulverización.

15 Se tratan plantas de pimiento (*Capsicum annuum*), que están infestadas fuertemente por el pulgón verde del melocotonero (*Myzus persicae*), mediante pulverización con la preparación de principios activos en la concentración deseada. Tras el tiempo deseado se determina la mortandad en %. A este respecto el 100 % significa que se murieron todos los animales; el 0 % significa que no se murió ningún animal.

Tabla

Principio activo	Concentración ppm	Grado de mortandad / % tras 6 días			
			+ AS (1000 ppm)	+ RME (1000 ppm)	+ RME + AS (en cada caso 1000 ppm)
I-a-1	20	60	90	95	100
	4	0	30	55	100
I-a-2	4	0	20	95	95
	0,8	0	0	0	40

Ejemplo 10

Prueba de *Aphis gossypii* (APHIGO)

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

25 Para la preparación de un preparado de principio activo conveniente se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua que contiene emulsionante hasta la concentración deseada. Para la aplicación con sales de amonio y agentes que favorecen la penetración (éster metílico de aceite de colza 500 EW) se añaden éstos respectivamente en una concentración de 1000 ppm a.i. del caldo de pulverización.

Se tratan hojas de algodón (*Gossypium hirsutum*) que están infestadas fuertemente por el pulgón del algodón (*Aphis gossypii*) mediante pulverización con el preparado de principio activo de la concentración deseada.

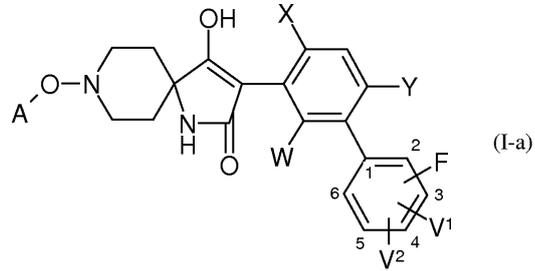
Tras el tiempo deseado se determina la mortandad en %. A este respecto, el 100 % significa que se mueren todos los pulgones, el 0 % significa que no se muere ningún pulgón.

30 **Tabla**

Principio activo	Concentración ppm	Grado de mortandad / % tras 6 días			
			+ AS (1000 ppm)	+ RME (1000 ppm)	+ RME + AS (en cada caso 1000 ppm)
I-a-1	20	0	40	55	100
I-a-2	20	0	25	20	90
	4	0	0	0	45

REIVINDICACIONES

1. Compuestos de fórmula (I-a)



5 en la que
A, W, X, Y, V y V² tienen los siguientes significados

Tabla 1

A	W	X	Y	F	V ¹	V ²
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	2	H	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	3	H	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	4	H	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	2	4-F	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	2	4-Cl	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	2	4-CH ₃	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	2	4-OCH ₃	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	3	4-F	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	3	4-Cl	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	3	4-CH ₃	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	3	4-OCH ₃	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	4	3-Cl	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	4	3-CH ₃	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	4	3-OCH ₃	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	2	4-F	5-F
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	2	4-F	6-F
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	2	4-Cl	5-F
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	2	5-Cl	4-F
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	3	4-F	5-F
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2	H	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	3	H	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4	H	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2	4-F	H

(continuación)

A	W	X	Y	F	V ¹	V ²
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2	4-Cl	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2	4-CH ₃	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2	4-OCH ₃	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	3	4-F	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	3	4-Cl	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	3	4-CH ₃	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	3	4-OCH ₃	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4	3-Cl	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4	3-CH ₃	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4	3-OCH ₃	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2	4-F	5-F
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2	4-F	6-F
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2	4-Cl	5-F
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2	5-Cl	4-F
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	3	4-F	5-F

Tabla 2 W, X, Y, F, V¹ y V² tal como se indica en la tabla 1, A = C₂H₅

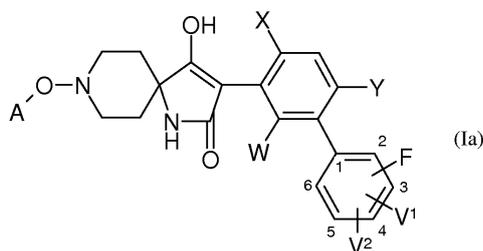
Tabla 3 W, X, Y, F, V¹ y V² tal como se indica en la tabla 1, A = C₃H₇

W	X	Y	F	V ¹	V ²	A
Cl	OCH ₃	H	4	H	H	C ₂ H ₅
CH ₃	C ₂ H ₅	H	4	H	H	CH ₃
CH ₃	C ₂ H ₅	H	4	H	H	C ₂ H ₅
Cl	OCH ₃	H	4	H	H	CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	4	3-F	H	C ₂ H ₅
CH ₃	CH ₃	H	4	3-F	H	CH ₃

5

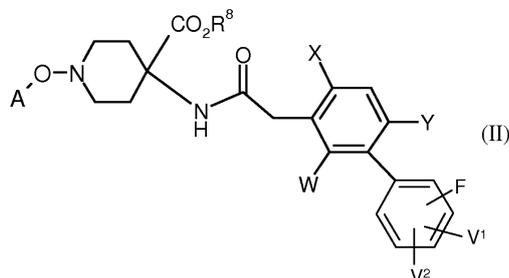
2. Procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula (I-a) de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** para la obtención de

(A) compuestos de fórmula (I-a)



en la que

A, W, X, Y, V¹ y V² tienen los significados indicados anteriormente, se condensan intramolecularmente compuestos de fórmula (II)



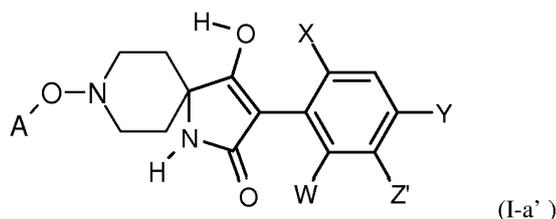
5

en la que

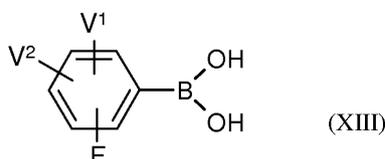
A, W, X, Y, V¹ y V² tienen los significados indicados anteriormente, y R⁸ representa alquilo, en presencia de un diluyente y en presencia de una base,

10

(I) compuestos de la fórmula mostrada anteriormente (I-a), en la que A, W, X, Y, V¹ y V² tienen el significado indicado anteriormente, compuestos de fórmula (I-a'), en la que A, W, X e Y tienen el significado indicado anteriormente y Z' representa preferentemente bromo o yodo



se acoplan con derivados de (het)arilo con capacidad de acoplamiento, por ejemplo ácidos fenilborónicos de fórmula (XIII)



15

en la que V¹ y V² tienen los significados indicados anteriormente

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

3. Pesticidas y/o herbicidas y/o fungicidas, **caracterizados por** un contenido de al menos un compuesto de fórmula (I-a) de acuerdo con la reivindicación 1.

20

4. Procedimiento para combatir plagas animales y/o vegetación no deseada y/u hongos, **caracterizado porque** se deja actuar compuestos de fórmula (I-a) de acuerdo con la reivindicación 1 sobre plagas y/o su hábitat, excluyéndose procedimientos para el tratamiento quirúrgico y terapéutico del cuerpo humano y animal.

25

5. Uso de compuestos de fórmula (I-a) de acuerdo con la reivindicación 1 para combatir plagas animales y/o vegetación no deseada y/u hongos, excluyéndose procedimientos para el tratamiento quirúrgico y terapéutico del cuerpo humano y animal.

6. Procedimiento para la preparación de pesticidas y/o de herbicidas y/o de fungicidas, **caracterizado porque** se mezclan compuestos de fórmula (I-a) de acuerdo con la reivindicación 1 con diluyentes y/o sustancias tensioactivas.

7. Uso de compuestos de fórmula (I-a) de acuerdo con la reivindicación 1 para la preparación de pesticidas y/o de herbicidas y/o de fungicidas.

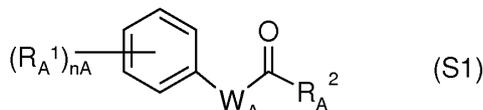
30

8. Agente que contiene un contenido eficaz de una combinación de principios activos que comprende como componentes

a') al menos un compuesto de fórmula (I-a), en la que A, W, X, Y, V¹ y V² tienen el significado indicado anteriormente y

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

S1) compuestos de fórmula (S1),



5 en la que los símbolos y los índices tienen los siguientes significados:

n_A es un número natural de 0 a 5,

R_A^1 es halógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxilo (C₁-C₄), nitro o haloalquilo (C₁-C₄);

W_A es un resto heterocíclico divalente no sustituido o sustituido del grupo de los heterociclos de cinco anillos parcialmente insaturados o aromáticos con 1 a 3 heteroátomos de anillo del grupo de N y O,

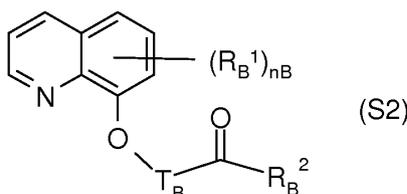
10 estando contenido en el anillo al menos un átomo de N y como máximo un átomo de O,

R_A^2 es OR_A^3 , SR_A^3 o $NR_A^3R_A^4$ o un heterociclo de 3 a 7 miembros saturado o insaturado con al menos un átomo de N y hasta 3 heteroátomos, preferentemente del grupo de O y S, que está unido a través del átomo de N con el grupo carbonilo en (S1) y está no sustituido o sustituido con restos del grupo de alquilo (C₁-C₄), alcoxilo (C₁-C₄) o fenilo dado el caso sustituido, preferentemente un resto de fórmula OR_A^3 , NHR_A^4 o $N(CH_3)_2$, en particular de fórmula OR_A^3 ;

15 R_A^3 es hidrógeno o un resto de hidrocarburo alifático no sustituido o sustituido, preferentemente con un total de 1 a 18 átomos de C;

R_A^4 es hidrógeno, alquilo (C₁-C₆), alcoxilo (C₁-C₆) o fenilo sustituido o no sustituido;

S2) derivados de quinolina de fórmula (S2),



20

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

R_B^1 es halógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxilo (C₁-C₄), nitro o haloalquilo (C₁-C₄);

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

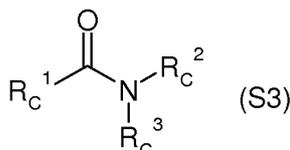
25 R_B^2 es OR_B^3 , SR_B^3 o $NR_B^3R_B^4$ o un heterociclo de 3 a 7 miembros saturado o insaturado con al menos un átomo de N y hasta 3 heteroátomos, preferentemente del grupo de O y S, que está unido a través del átomo de N con el grupo carbonilo en (S2) y está no sustituido o sustituido con restos del grupo de alquilo (C₁-C₄), alcoxilo (C₁-C₄) o fenilo dado el caso sustituido, preferentemente un resto de fórmula OR_B^3 , NHR_B^4 o $N(CH_3)_2$, en particular de fórmula OR_B^3 ;

30 R_B^3 es hidrógeno o un resto de hidrocarburo alifático no sustituido o sustituido, preferentemente con un total de 1 a 18 átomos de C;

R_B^4 es hidrógeno, alquilo (C₁-C₆), alcoxilo (C₁-C₆) o fenilo sustituido o no sustituido;

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

S3) compuestos de fórmula (S3)



35

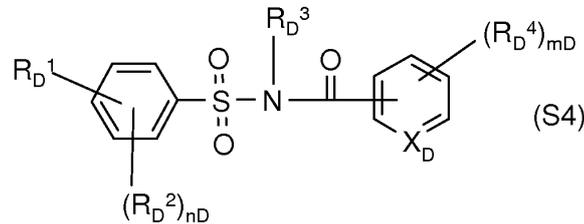
en la que los símbolos y los índices tienen los siguientes significados:

R_C^1 es alquilo (C₁-C₄), haloalquilo (C₁-C₄), alqueno (C₂-C₄), haloalqueno (C₂-C₄), cicloalquilo (C₃-C₇);

40 R_C^2 , R_C^3 son de manera igual o distinta hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), alqueno (C₂-C₄), alquino (C₂-C₄), haloalquilo (C₁-C₄), haloalqueno (C₂-C₄), alquil(C₁-C₄)-carbamoil-alquilo (C₁-C₄), alquenoil(C₂-C₄)-carbamoil-alquilo (C₁-C₄), alcoxi(C₁-C₄)-alquilo (C₁-C₄), dioxolanil-alquilo (C₁-C₄), tiazolilo, furilo, furilalquilo, tienilo, piperidilo, fenilo sustituido o no sustituido, o R_C^2 y R_C^3 forman juntos un anillo heterocíclico sustituido o no sustituido, preferentemente un anillo de oxazolidina, de tiazolidina, de

piperidina, de morfolina, de hexahidropirimidina o de benzoxazina;

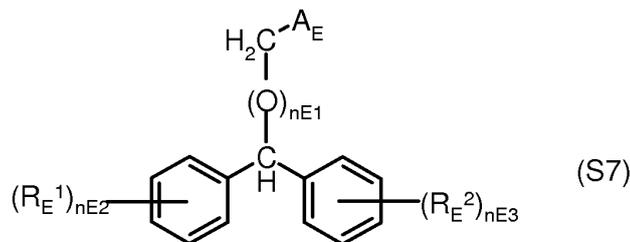
S4) N-acilsulfonamidas de fórmula (S4) y sus sales,



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

- 5 X_D es CH o N;
 R_D^1 es $CO-NR_D^5R_D^6$ o $NHCO-R_D^7$;
 R_D^2 es halógeno, haloalquilo (C₁-C₄), haloalcoxilo (C₁-C₄), nitro, alquilo (C₁-C₄), alcoxilo (C₁-C₄), alquil(C₁-C₄)-sulfonilo, alcoxi(C₁-C₄)-carbonilo o alquil(C₁-C₄)-carbonilo;
10 R_D^3 es hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), alqueno (C₂-C₄) o alquino (C₂-C₄);
 R_D^4 es halógeno, nitro, alquilo (C₁-C₄), haloalquilo (C₁-C₄), haloalcoxilo (C₁-C₄), cicloalquilo (C₃-C₆), fenilo, alcoxilo (C₁-C₄), ciano, alquil(C₁-C₄)tio, alquil(C₁-C₄)-sulfonilo, alquil(C₁-C₄)-sulfonilo, alcoxi(C₁-C₄)-carbonilo o alquil(C₁-C₄)-carbonilo;
15 R_D^5 es hidrógeno, alquilo (C₁-C₆), cicloalquilo (C₃-C₆), alqueno (C₂-C₆), alquino (C₂-C₆), cicloalqueno (C₅-C₆), fenilo o heterociclo de 3 a 6 miembros que contiene v_D heteroátomos del grupo de nitrógeno, oxígeno y azufre, estando sustituidos los siete últimos restos mencionados con v_D sustituyentes del grupo de halógeno, alcoxilo (C₁-C₆), haloalcoxilo (C₁-C₆), alquilsulfonilo (C₁-C₂), alquilsulfonilo (C₁-C₂), cicloalquilo (C₃-C₆), alcoxi(C₁-C₄)-carbonilo, alquil(C₁-C₄)-carbonilo y fenilo y en el caso de restos cíclicos también alquilo (C₁-C₄) y haloalquilo (C₁-C₄);
20 R_D^6 es hidrógeno, alquilo (C₁-C₆), alqueno (C₂-C₆) o alquino (C₂-C₆), estando sustituidos los tres últimos restos mencionados con v_D restos del grupo de halógeno, hidroxilo, alquilo (C₁-C₄), alcoxilo (C₁-C₄) y alquil(C₁-C₄)tio, o
 R_D^5 y R_D^6 junto con el átomo de nitrógeno que los lleva forman un resto pirrolidinilo o piperidinilo;
 R_D^7 es hidrógeno, alquil(C₁-C₄)amino, di-alquil(C₁-C₄)amino, alquilo (C₁-C₆), cicloalquilo (C₃-C₆), estando sustituidos los 2 últimos restos mencionados con v_D sustituyentes del grupo de halógeno, alcoxilo (C₁-C₄), haloalcoxilo (C₁-C₆) y alquil(C₁-C₄)tio y en el caso de restos cíclicos también alquilo (C₁-C₄) y haloalquilo (C₁-C₄);
25 n_D es 0, 1 o 2;
 m_D es 1 o 2;
 v_D es 0, 1, 2 o 3;

- 30 S5) principios activos de la clase de los compuestos de hidroxilo aromáticos y de los derivados de ácido carboxílico aromático-alifáticos (S5), por ejemplo 3,4,5-triacetoxibenzoato de etilo, ácido 3,5-dimetoxi-4-hidroxibenzoico, ácido 3,5-dihidroxibenzoico, ácido 4-hidroxisalicílico, ácido 4-fluorosalicílico, ácido 2-hidroxicinámico, 1,2-dihidro-2-oxo-6-trifluorometilpiridin-3-carboxamida, ácido 2,4-diclorocinámico.
35 S6) principios activos de la clase de las 1,2-dihidroquinoxalin-2-onas (S6), por ejemplo 1-metil-3-(2-tienil)-1,2-dihidroquinoxalin-2-ona, 1-metil-3-(2-tienil)-1,2-dihidroquinoxalin-2-tiona, clorhidrato de 1-(2-aminoetil)-3-(2-tienil)-1,2-dihidro-quinoxalin-2-ona, 1-[2-(dietilamino)etil]-6,7-dimetil-3-tiofen-2-ilquinoxalin-2(1H)-ona, 1-(2-metilsulfonilaminoetil)-3-(2-tienil)-1,2-dihidro-quinoxalin-2-ona.
S7) compuestos de fórmula (S7),

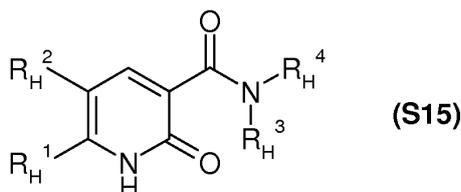


- 40 en la que los símbolos y los índices tienen los siguientes significados:

- R_E^1 , R_E^2 son independientemente entre sí halógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxilo (C₁-C₄), haloalquilo (C₁-C₄), alquil(C₁-C₄)amino, di-alquil(C₁-C₄)amino, nitro;
45 A_E es $COOR_E^3$ o $COSR_E^4$
 R_E^3 , R_E^4 son independientemente entre sí hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), alqueno (C₂-C₆), alquino (C₂-C₄),

"flurazol" (2-cloro-4-trifluorometil-1,3-tiazol-5-carboxilato de bencilo) (S13-3), que se conoce como sustancia protectora desinfectante para semillas para mijo contra daños por alaclor y metolaclor,
 "CL 304415" (n.º de registro CAS 31541-57-8) (ácido 4-carboxi-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-acético) (S13-4) de la empresa American Cyanamid, que se conoce como sustancia protectora para maíz contra
 5 daños por imidazolinonas,
 "MG 191" (n.º de registro CAS 96420-72-3) (2-diclorometil-2-metil-1,3-dioxolano) (S13-5) de la empresa Nitrokemia, que se conoce como sustancia protectora para maíz,
 "MG-838" (n.º de registro CAS 133993-74-5) (1-oxa-4-azaspiro[4.5]decano-4-carboditioato de 2-propenilo) (S13-6) de la empresa Nitrokemia,
 10 "disulfoton" (O,O-dietilo S-2-etiltioetilo fosforoditioato) (S13-7),
 "dietolato" (O,O-dietil-O-fenilfosforotioato) (S13-8),
 "mefenato" (metilcarbamato de 4-clorofenilo) (S13-9).

S14) principios activos que además de una acción herbicida contra plantas perjudiciales presentan también acción de sustancia protectora en plantas de cultivo tal como arroz, tales como por ejemplo "dimepiperato" o
 15 "MY-93" (S-1-metil-1-feniletíl-piperidin-1-carbotioato), que se conoce como sustancia protectora para arroz contra daños del herbicida molinato,
 "daimuron" o "SK 23" (1-(1-metil-1-feniletíl)-3-p-tolil-urea), que se conoce como sustancia protectora para arroz contra daños del herbicida imazosulfurona,
 "cumilurona" = "JC-940" (3-(2-clorofenilmetil)-1-(1-metil-1-fenil-etil)urea, véase el documento JP-A-60087254),
 20 que se conoce como sustancia protectora para arroz contra daños de algunos herbicidas,
 "metoxifenona" o "NK 049" (3,3'-dimetil-4-metoxi-benzofenona), que se conoce como sustancia protectora para arroz contra daños de algunos herbicidas,
 "CSB" (1-bromo-4-(clorometilsulfonil)benzeno) de Kumiai, (n.º de registro CAS 54091-06-4), que se conoce como sustancia protectora contra daños de algunos herbicidas en arroz.
 25 S15) compuestos de fórmula (S15) o sus tautómeros



en la que

R_H^1 significa un resto haloalquilo (C_1-C_6) y

R_H^2 significa hidrógeno o halógeno y

30 R_H^3 , R_H^4 significan independientemente entre sí hidrógeno, alquilo (C_1-C_{16}), alqueno (C_2-C_{16}) o alquino (C_2-C_{16}), estando no sustituido cada uno de los 3 últimos restos mencionados o estando sustituido con uno o varios restos del grupo de halógeno, hidroxilo, ciano, alcoxilo (C_1-C_4), haloalcoxilo (C_1-C_4), alquil(C_1-C_4)tio, alquil(C_1-C_4)amino, di[alquil(C_1-C_4)]-amino, [alcoxi(C_1-C_4)]-carbonilo, [haloalcoxi(C_1-C_4)]-carbonilo, cicloalquilo (C_3-C_6), que está no sustituido o sustituido, fenilo, que está no sustituido o sustituido, y heterociclico, que está no sustituido o sustituido,

35 o cicloalquilo (C_3-C_6), cicloalqueno (C_4-C_6), cicloalquino (C_3-C_6), que está condensado en un lado del anillo con un anillo carbocíclico saturado o insaturado de 4 a 6 miembros, o cicloalqueno (C_4-C_6), que está condensado en un lado del anillo con un anillo carbocíclico saturado o insaturado de 4 a 6 miembros, estando no sustituido cada uno de los 4 últimos restos mencionados o estando sustituido con uno o varios restos del grupo de halógeno, hidroxilo, ciano, alquilo (C_1-C_4), haloalquilo (C_1-C_4), alcoxilo (C_1-C_4), haloalcoxilo (C_1-C_4), alquil(C_1-C_4)tio, alquil(C_1-C_4)amino, di[alquil(C_1-C_4)]-amino, [alcoxi(C_1-C_4)]-carbonilo, [haloalcoxi(C_1-C_4)]-carbonilo, cicloalquilo (C_3-C_6), que está no sustituido o sustituido, fenilo, que está no sustituido o sustituido, o

40 R_H^3 significa alcoxilo (C_1-C_4), alquenoilo (C_2-C_4), alquinoilo (C_2-C_6) o haloalcoxilo (C_2-C_4) y

45 R_H^4 significa hidrógeno o alquilo (C_1-C_4) o

50 R_H^3 y R_H^4 junto con el átomo de N unido directamente significan forman un anillo heterocíclico de cuatro a ocho miembros, que además del átomo de N puede contener también otros heteroátomos de anillo, preferentemente hasta dos heteroátomos de anillo adicionales del grupo de N, O y S y que está no sustituido o sustituido con uno o varios restos del grupo de halógeno, ciano, nitro, alquilo (C_1-C_4), haloalquilo (C_1-C_4), alcoxilo (C_1-C_4), haloalcoxilo (C_1-C_4) y alquil(C_1-C_4)tio,

S16) principios activos, que se usan preferentemente como herbicidas, pero que presentan también efecto de sustancia protectora sobre plantas de cultivo, por ejemplo

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

(ácido 4-clorofenoxi)acético,

55 ácido (R,S)-2-(4-cloro-o-toliloxi)propiónico (mecoprop),

ácido 4-(2,4-diclorofenoxi)butírico (2,4-DB),

ácido (4-cloro-o-toliloxi)acético (MCPA),
 ácido 4-(4-cloro-o-toliloxi)butírico,
 ácido 4-(4-clorofenoxi)butírico,
 ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzoico (dicamba),
 3,6-dicloro-2-metoxibenzoato de 1-(etoxicarbonil)etilo (lactidicloro-etilo).

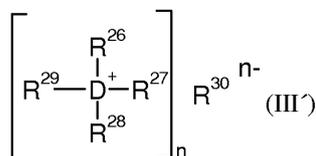
5 9. Procedimiento para combatir el crecimiento de plantas no deseado, **caracterizado porque** se deja actuar un agente de acuerdo con la reivindicación 8 sobre las plantas o su entorno.

10. Uso de un agente de acuerdo con la reivindicación 8 para combatir el crecimiento de plantas no deseado.

10 11. Procedimiento para combatir el crecimiento de plantas no deseado, **caracterizado porque** se deja actuar un compuesto de fórmula (I-a) de acuerdo con la reivindicación 1 y el compuesto que mejora la compatibilidad con plantas de cultivo de acuerdo con la reivindicación 8 por separado sobre las plantas o su entorno.

12. Composición que comprende

- 15 - al menos un compuesto de fórmula (I-a) de acuerdo con la reivindicación 1 o un agente de acuerdo con la reivindicación 8 y
 - al menos una sal de fórmula (III')



en la que

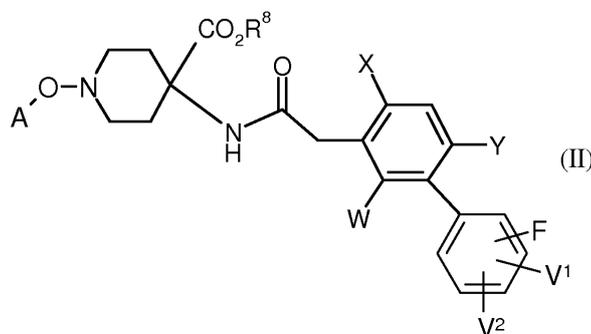
20 D representa nitrógeno o fósforo,
 R²⁶, R²⁷, R²⁸ y R²⁹ independientemente entre sí representan hidrógeno o respectivamente alquilo C₁-C₈ dado el caso sustituido o alquileno C₁-C₈ insaturado, dado el caso sustituido una o varias veces, pudiéndose seleccionar los sustituyentes de halógeno, nitro y ciano,
 n representa 1, 2, 3 o 4,
 R³⁰ representa un anión inorgánico u orgánico.

25 13. Composición de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizada porque** contiene al menos un agente que favorece la penetración.

14. Procedimiento para el aumento de la acción de pesticidas y/o de herbicidas y/o de fungicidas que contienen un principio activo de fórmula (I-a) de acuerdo con la reivindicación 1 o un agente de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** el agente listo para su uso (caldo de pulverización) se prepara usando una sal de fórmula (III') de acuerdo con la reivindicación 12.

30 15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado porque** el caldo de pulverización se prepara usando un agente que favorece la penetración.

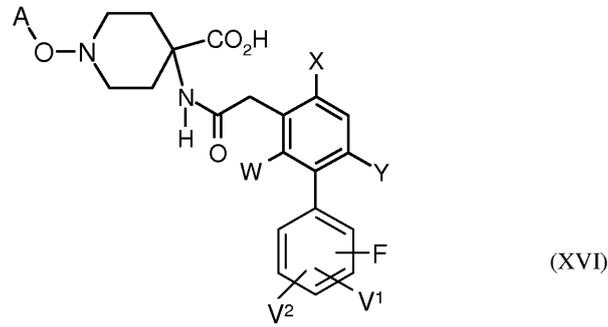
16. Compuestos de fórmula (II)



en la que

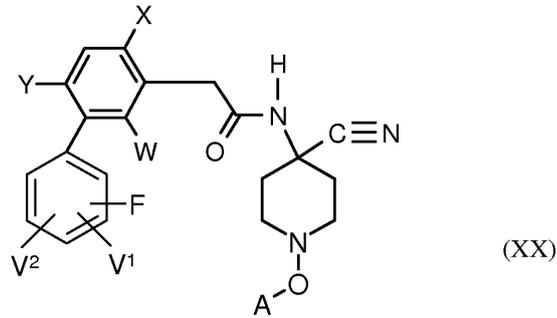
35 A, W, X, Y, V¹ y V² tienen los significados indicados en la reivindicación 1 y R⁸ representa alquilo.

17. Compuestos de fórmula (XVI)



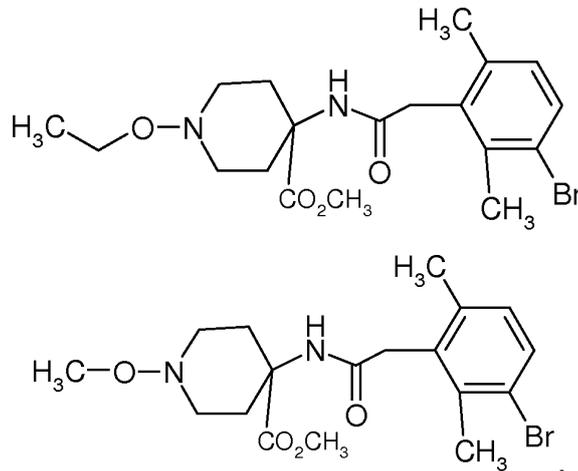
en la que
A, W, X, Y V¹ y V² tienen los significados indicados en la reivindicación 1.

5 18. Compuestos de fórmula (XX)



en la que
A, W, X, Y V¹ y V² tienen los significados indicados en la reivindicación 1.

19. Compuestos de fórmulas (II'-1) y (II'-2)



10