



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 632 567

(51) Int. CI.:

C07D 209/54 (2006.01) C07D 307/94 (2006.01) C07D 487/04 (2006.01) C07D 493/10 (2006.01) A01N 43/12 (2006.01) A01N 43/16 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 05.03.2010 PCT/EP2010/001392
- (87) Fecha y número de publicación internacional: 16.09.2010 WO10102758
- (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 05.03.2010 E 10708924 (5) 19.04.2017 (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: EP 2406216
 - (54) Título: Cetoenoles sustituidos con haloalquilmetilenoxi-fenilo
 - (30) Prioridad:

11.03.2009 EP 09154888

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 14.09.2017

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

FISCHER, REINER; **BRETSCHNEIDER, THOMAS:** LEHR, STEFAN; FRANKEN, EVA-MARIA; MALSAM, OLGA; VOERSTE, ARND; GÖRGENS, ULRICH; **DITTGEN, JAN;** FEUCHT, DIETER; HÄUSER-HAHN, ISOLDE; ROSINGER, CHRISTOPHER HUGH y ANGERMANN, ALFRED

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

DESCRIPCIÓN

Cetoenoles sustituidos con haloalquilmetilenoxi-fenilo

5

10

La presente invención se refiere a nuevos cetoenoles sustituidos con haloalquilmetilenoxi-fenilo, a varios procedimientos para su preparación y a su uso como pesticidas y/o herbicidas. Son también objeto de la invención agentes herbicidas de manera selectiva que comprenden por un lado cetoenoles sustituidos con haloalquilmetilenoxi-fenilo y por otro lado un compuesto que mejora la compatibilidad de las plantas de cultivos.

La presente invención se refiere adicionalmente a potenciar la acción de agentes fitosanitarios que comprenden especialmente cetoenoles sustituidos con haloalquilmetilenoxi-fenilo por la adición de sales de amonio o de fosfonio y opcionalmente potenciadores de la penetración, a los correspondientes agentes, a procedimientos para su preparación y a su uso en la protección de plantas como insecticidas y/o acaricidas y/o para la prevención del crecimiento indeseado de plantas.

Anteriormente se han descrito las propiedades farmacéuticas de las 3-acil-pirrolidin-2,4-dionas (S. Suzuki y col. Chem. Pharm. Bull. 15 1120 (1967)). Además, las N-fenilpirrolidin-2,4-dionas se han sintetizado por R. Schmierer y H. Mildenberger (Liebigs Ann. Chem. 1985, 1095). La eficacia biológica de estos compuestos no se ha descrito.

- Los documentos EP-A-0 262 399 y GB-A-2 266 888 describen compuestos de estructura similar (3-aril-pirrolidin-2,4-dionas), de los que, sin embargo, no se conoce que tengan ninguna acción herbicida, insecticida o acaricida. Los compuestos conocidos con acción herbicida, insecticida o acaricida son derivados bicíclicos de 3-arilpirrolidin-2,4-diona, no sustituidos (documentos EP-A-355 599, EP-A-415 211 y JP-A-12 053 670) y también derivados monocíclicos de 3-arilpirrolidin-2,4-diona sustituidos (documentos EP-A-377 893 y EP-A-442 077).
- Adicionalmente conocidos son los derivados policíclicos de 3-arilpirrolidin-2,4-diona (documento EP-A-442 073) v 20 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 97/36 868, WO 97/43275, WO 98/05638, WO 98/06721, WO 98/25928, WO 99/24437, WO 99/43649, WO 99/48869, 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 25 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, número de solicitud EP 08170489). También se conocen 1-H-arilpirrolidin-2,4-dionas 30 sustituidas con cetal por el documento WO 99/16748, y arilpirrolidindionas sustituidas con N-alcoxi-alcoxi sustituidas con (espiro)-cetal por el documento JP-A-14 205 984 e Ito M. y col. Bioscience, Biotechnology and Biochemistry 67, 1230-1238, (2003). Del mismo modo se conoce la adición de protectores a cetoenoles en principio por el documento WO 03/013249. También se conocen por el documento WO 06/024411 agentes herbicidas que comprenden cetoenoles.
- Ahora se sabe que derivados de Δ³-dihidrofuran-2-ona sustituidos particulares poseen propiedades herbicidas (véase el documento DE-A-4 014 420). En el documento DE-A-4 014 420 también se describe la síntesis de los derivados del ácido tetrónico usados como compuestos de partida (como por ejemplo 3-(2-metil-fenil)-4-hidroxi-5-(4-fluorofenil)-Δ³-dihidrofuranona-(2)). Compuestos de estructura similar que no reportan eficacia insecticida y/o acaricida se conocen por la publicación Campbell y col., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1985, (8) 1567-76. Derivados de 3-aril-Δ³-dihidrofuranona con propiedades herbicidas, acaricidas e insecticidas se conocen adicionalmente por los documentos: EP-A-528 156,
 40 EP-A-647 637, WO 95/26 954, WO 96/20 196, WO 96/25 395, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/36 868, WO 98/05 638, WO 98/06 721, WO 99/16 748, WO 98/25 928, WO 99/43 649, WO 99/48 869, WO 99/55 673, WO 01/23354, WO 01/74 770, WO 01/17 972, WO 04/024 688, WO 04/080 962, WO 04/111 042, WO 05/092 897, WO 06/000 355, WO 06/029 799, WO 07/048545, WO 07/073856, WO 07/096058, WO 07/121868, WO 07/140881, WO 08/067911, WO 08/083950, WO 09/015801, WO 09/039975.
- 45 Por los documentos WO 95/26 345, 96/25 395, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/36 868, WO 98/05638, WO 98/25928, WO 99/16748, WO 99/43649, WO 99/4869, WO 99/55673, WO 01/17972, WO 01/23354, WO 01/74770, WO 03/013249, WO 04/080 962, WO 04/111 042, WO 05/092897, WO 06/029799 y WO 07/096058, se conocen también derivados de 3-aril- Δ^3 -dihidrotiofenona.
- Ya se han conocido derivados de fenilpirona particulares no sustituidos en el anillo de fenilo (véase A.M. Chirazi, T. Kappe y E. Ziegler, Arch. Pharm. 309, 558 (1976) y K.-H. Boltze y K. Heidenbluth, Chem. Ber. 91, 2849), aunque para estos compuestos no se indica una utilidad posible como un pesticida. Los derivados de fenilpirona sustituidos en el anillo de fenilo y que tienen propiedades herbicidas, acaricidas e insecticidas se describen en los documentos: EP-A-588 137, WO 96/25 395, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/16 436, WO 97/19 941, WO 97/36 868, WO 98/05638, WO 99/43649, WO 99/48869, WO 99/55673, WO 01/17972, WO 01/74770, WO 03/013249, WO 04/080 962, WO 04/111 042, WO 05/092897, WO 06/029799 y WO 07/096058. En los documentos WO 08/071405 y WO 09/074314 se describen adicionalmente piran-3,5-dionas isoméricas.

Ya se han conocido derivados de 5-fenil-1,3-tiazina particulares no sustituidos en el anillo de fenilo (véase E. Ziegler y E. Steiner, Monatsh. 95, 147 (1964), R. Ketcham, T. Kappe y E. Ziegler, J. Heterocycl. Chem. 10, 223 (1973)), aunque para estos compuestos no se indica una aplicación posible como un pesticida. En los documentos WO 94/14 785, WO 96/2 5395, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/02 243, WO 97/36 868, WO 99/43649, WO 99/48869, WO 99/55673, WO 01/17972, WO 01/74770, WO 03/013249, WO 04/080 962, WO 04/111 042, WO 05/092897, WO 06/029799 y WO 07/096058, se describen derivados de 5-fenil-1,3-tiazina sustituidos en el anillo de fenilo y que tienen acción herbicida, acaricida e insecticida.

Se sabe que 2-arilciclopentanodionas sustituidas particulares poseen propiedades herbicidas, insecticidas y acaricidas (véase, por ejemplo, los documentos US-4 283 348; 4 338 122; 4 436 666; 4 526 723; 4 551 547; 4 632 698; WO 96/01 798; WO 96/03 366, WO 97/14 667 y WO 98/39281, WO 99/43649, WO99/48869, WO 99/55673, WO 01/17972, WO 01/74770, WO 03/062244, WO 04/080962, WO04/111042, WO05/092897, WO06/029799, WO07/080066, WO07/096058, WO 09/019005, WO 09/019015 y el número de solicitud EP 08166352). También se conocen compuestos sustituidos de manera similar; 3-hidroxi-5,5-dimetil-2-fenilciclopent-2-en-1-ona por la publicación Micklefield y col., Tetrahedron, (1992), 7519-26 y la sustancia natural Involutina, (-)-cis-5-(3,4-dihidroxifenil)-3,4-dihidroxi-2-(4-hidroxifenil)ciclopent-2-enona por la publicación Edwards y col., J. Chem. Soc. S, (1967), 405-9. No se describe acción insecticida o acaricida. También se conoce 2-(2,4,6-trimetilfenil)-1,3-indanodiona por la publicación J. Economic Entomology, 66, (1973), 584 y la memoria descriptiva publicada DE-A 2 361 084, con una referencia de efectos herbicidas y acaricidas.

Se sabe que las 2-arilciclohexandionas sustituidas particulares poseen propiedades herbicidas, insecticidas y acaricidas (documentos de Estados Unidos 4 175 135, 4 256 657, 4 256 658, 4 256 659, 4 257 858, 4 283 348, 4 303 669, 4 351 666, 4 409 153, 4 436 666, 4 526 723, 4 613 617, 4 659 372, DE-A 2 813 341, y Wheeler, T.N., J. Org. Chem. 44, 4906 (1979)), los documentos WO 99/43649, WO 99/48869, WO 99/55673, WO 01/17972, WO 01/74770, WO 03/013249, WO 04/080 962, WO 04/111 042, WO 05/092897, WO 06/029799, WO 07/096058, WO 08/071405, WO 08/110307, WO 08/110308 y WO 08/145336.

25 Se sabe que las 4-arilpirazolidin-3,5-dionas sustituidas particulares poseen propiedades acaricidas, insecticidas y herbicidas (véanse, por ejemplo, los documentos WO 92/16 510, EP-A-508 126, WO 96/11 574, WO 96/21 652, WO 99/47525, WO 01/17 351, WO 01/17 352, WO 01/17 353, WO 01/17 972, WO 01/17 973, WO 03/028 466, WO 03/062 244, WO 04/080 962, WO 04/111 042, WO 05/005428, WO 05/016873, WO 05/092897, WO 06/029799 y WO 07/096058).

30 Se sabe que las tetrahidropiridonas particulares poseen propiedades herbicidas (documento JP 0832530). También se conocen las 4-hidroxitetrahidropiridonas específicas con propiedades acaricidas, insecticidas y bactericidas (documento JP 11152273). Adicionalmente se conocieron 4-hidroxitetrahidropiridonas como pesticidas y herbicidas en los documentos WO 01/79204 y WO 07/096058.

Se sabe que los derivados de 5,6-dihidropirona particulares, como inhibidores de proteasa, tienen propiedades antivirales (documento WO 95/14012). Adicionalmente se conoce 4-fenil-6-(2-fenetil)-5,6-dihidropirona por la síntesis de derivados de kavalactona (Kappe y col., Arch. Pharm. 309, 558-564 (1976)). También se conocen derivados de 5,6-dihidropirona como intermedios (White, J.D., Brenner, J.B., Deinsdale, M. J., J. Amer. Chem. Soc. 93, 281 – 282 (1971)). En los documentos WO 01/98288 y WO 07/096583 se describen derivados de 3-fenil-5,6-dihidropirona con aplicaciones en la protección de plantas.

40 Por primera vez en el documento WO 01/17972 se han descrito como herbicidas [1,2]-oxazin-3,5-dionas sustituidas con 4-fenilo. Adicionalmente, se describieron [1,2]-oxazin-3,5-dionas sustituidas con 4-acilo como pesticidas, pero en particular como herbicidas y reguladores del crecimiento, por ejemplo en los documentos EP-A-39 48 89; WO 92/07837, US 5.728.831, y como herbicidas y pesticidas en el documento WO 03/048138.

Sin embargo, la eficacia herbicida y/o acaricida y/o insecticida y/o la amplitud de acción y/o la compatibilidad de los compuestos conocidos para las plantas, especialmente con respecto a las plantas de cultivo, no siempre es satisfactoria.

Ahora se han descubierto compuestos novedosos de fórmula (I)

$$\begin{array}{c}
X \\
Z \\
\hline
2 \\
3 \\
4 \\
6 \\
5
\end{array}$$
(I)

en la que

5

10

15

35

45

W representa hidrógeno, alquilo, halógeno, haloalquilo, alcoxi o haloalcoxi,

50 X representa alquilo, alquenilo, alquinilo, halógeno, alcoxi, haloalquilo, haloalcoxi o ciano,

- Y representa hidrógeno, alquilo, alcoxi o halógeno,
- Z representa un grupo

$$\int_{J^{1}}^{J^{2}} O$$

en el que J^1 y J^2 en cada caso independientemente entre sí representan hidrógeno o halógeno y J^3 representa halógeno o un grupo haloalquilo,

CKE representa uno de los grupos

0

en los que

10

20

D

U representa -S-, -S(O)-, -S(O)2-, -O-,

un grupo S=N-, S(O)=N- o 5

o representa alguileno C₁-C₄ opcionalmente sustituido con Q³ y Q⁴ que puede estar opcionalmente interrumpido con oxígeno,

representa hidrógeno, alquillo, alquenilo, alcoxialquilo, alquiltioalquilo en cada caso opcionalmente Α sustituido con halógeno, cicloalquilo opcionalmente sustituido, saturado o insaturado, en el que al menos un átomo del anillo se reemplaza opcionalmente por un heteroátomo, o arilo, arilalquilo o hetarilo en cada caso opcionalmente sustituido con halógeno, alguilo, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi, ciano o nitro,

В representa hidrógeno, alquilo o alcoxialquilo, o

15 junto con el átomo de carbono al que están unidos representan un ciclo saturado o insaturado, sin A y Bsustituir o sustituido, que contiene opcionalmente al menos un heteroátomo,

> representa hidrógeno o un radical opcionalmente sustituido de la serie alguillo, alguenillo, alguinillo, alcoxialquilo, cicloalquilo saturado o insaturado, en el que uno o más miembros de anillo se reemplazan opcionalmente por heteroátomos, representa arilalquilo, arilo, hetarilalquilo o hetarilo

en cada caso opcionalmente sustituido o

junto con los átomos a los que están unidos representan un ciclo saturado o insaturado, que está AyD sin sustituir o sustituido en el resto A, D y contiene opcionalmente al menos un heteroátomo (en el caso de CKE=8 y 11 uno más), o

juntos representan en cada caso alcanodiílo o alquenodiílo opcionalmente sustituido, que puede A y Q¹ 25 estar opcionalmente interrumpido con al menos un heteroátomo,

un grupo

sustituido

30 0,

o

By Q² junto con los átomos a los que están unidos representan un ciclo saturado o insaturado que está sin sustituir o sustituido en el resto B, Q2 y contiene opcionalmente al menos un heteroátomo, o

D y Q¹ junto con los átomos a los que están unidos representan un ciclo saturado o insaturado que está sin sustituir o sustituido en el resto D, Q¹ y contiene opcionalmente al menos un heteroátomo,

 Q^1 representa hidrógeno, alquilo, alcoxialquilo, cicloalquilo opcionalmente sustituido, en el que un grupo metileno se reemplaza opcionalmente por oxígeno o azufre, o representa fenilo opcionalmente sustituido, Q^{2} , Q^{4} , Q^{5} v Q^{6} independientemente entre sí representan hidrógeno o alquilo, Q^3 5 representa hidrógeno, alquillo, alcoxi, alquiltio, alcoxialquilo, alquiltioalquilo en cada caso opcionalmente sustituido, cicloalquilo opcionalmente sustituido, en el que uno o dos grupos metileno se reemplazan opcionalmente por oxígeno o azufre, o representa fenilo opcionalmente sustituido, o junto con el átomo de carbono al que están unidos representan un ciclo sin sustituir o sustituido 10 que contiene opcionalmente un heteroátomo, o junto con el átomo de carbono al que están unidos representan un ciclo saturado o insaturado, sin sustituir o sustituido, que contiene opcionalmente al menos un heteroátomo, o junto con el átomo de carbono al que están unidos representan un ciclo saturado o insaturado, sin sustituir o sustituido, que contiene opcionalmente al menos un heteroátomo, o 15 iunto con el átomo de carbono al que están unidos representan un ciclo saturado o insaturado, sin sustituir o sustituido, que contiene opcionalmente al menos un heteroátomo, G representa hidrógeno (a) o representa uno de los grupos E (f) o (g), 20 en los que Ε representa un equivalente de ión metálico o un ión amonio, L representa oxígeno o azufre, Μ representa oxígeno o azufre. representa alquilo, alquenilo, alcoxialquilo, alquiltioalquilo, polialcoxialquilo en cada caso 25 R^1 opcionalmente sustituido con halógeno, o representa cicloalquilo opcionalmente sustituido con halógeno, alquilo o alcoxi, que puede estar interrumpido con al menos un heteroátomo, representa fenilo, fenilalquilo, hetarilo, fenoxialquilo o hetariloxialquilo en cada caso opcionalmente sustituido, R^2 representa alquilo, alguenilo, alcoxialquilo, polialcoxialquilo opcionalmente sustituido con halógeno, 30 o representa cicloalquilo, fenilo o bencilo en cada caso opcionalmente sustituido, R3, R4 y R5 independientemente entre sí representan alquilo, alcoxi, alquilamino, dialquilamino, alquiltio, alqueniltio, cicloalquiltio en cada caso opcionalmente sustituido con halógeno, o representan fenilo,

Los compuestos de fórmula (I) pueden estar presentes en diferente composición, también dependiendo del tipo de sustituyentes, como isómeros geométricos y/u ópticos o mezclas de isómeros, que pueden separarse opcionalmente de una manera convencional. Tanto los isómeros puros como las mezclas de isómeros pueden usarse en agentes de acuerdo con la invención y su acción puede mejorarse con las sales de amonio o fosfonio de acuerdo con la

independientemente entre sí representan hidrógeno, representan alquilo, cicloalquilo, alquenilo,

alcoxi, alcoxialquilo en cada caso opcionalmente sustituido con halógeno, representan fenilo opcionalmente sustituido, representan bencilo opcionalmente sustituido, o, junto con el átomo de N al que están unidos, representan un ciclo opcionalmente interrumpido con oxígeno o azufre.

bencilo, fenoxi o feniltio en cada caso opcionalmente sustituido,

 $R^6 v R^7$

35

40

invención. Por sencillez, en lo sucesivo siempre se hace referencia a compuestos de fórmula (I), aunque esto significa compuestos puros y también la posibilidad de mezclas con diferentes proporciones de compuestos isoméricos.

Teniendo en cuenta los significados (1) a (11) del grupo CKE, surgen las siguientes estructuras principales (I-1) a (I-11):

у

5

en las que

A, B, D, G, Q¹, Q², Q⁵, Q⁶, U, W, X, Y y Z tienen el significado indicado anteriormente.

Teniendo en cuenta los diferentes significados (a), (b), (c), (d), (e), (f) y (g) del grupo G, las siguientes estructuras principales (I-1-a) a (I-1-g) surgen cuando CKE representa el grupo (1),

en las que

5 A, B, D, E, L, M, W, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ tienen los significados indicados anteriormente.

Teniendo en cuenta los diferentes significados (a), (b), (c), (d), (e), (f) y (g) del grupo G, las siguientes estructuras principales (I-2-a) a (I-2-g) surgen cuando CKE representa el grupo (2),

(I-2-b):

(I-2-a):

$$B \rightarrow OH \times P$$
 $A \rightarrow OH \times P$
 $A \rightarrow OH \times P$

(I-2-g):

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

5 en las que

A, B, E, L, M, W, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ tienen el significado indicado anteriormente.

Teniendo en cuenta los diferentes significados (a), (b), (c), (d), (e), (f) y (g) del grupo G, las siguientes estructuras principales (l-3-a) a (l-3-g) surgen cuando CKE representa el grupo (3),

5 en las que

A, B, E, L, M, W, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ tienen el significado indicado anteriormente.

Dependiendo de la posición del sustituyente G, los compuestos de fórmula (I-4) pueden estar presentes en las dos formas isoméricas de las fórmulas (I-4-A) y (I-4-B),

que se expresa por la línea punteada en la fórmula (I-4).

5

10

Los compuestos de las fórmulas (I-4-A) y (I-4-B) pueden estar presentes como mezclas o en forma de isómeros puros de los mismos. Las mezclas de los compuestos de las fórmulas (I-4-A) y (I-4-B) pueden separarse opcionalmente de una manera conocida *per se* por procedimientos físicos, por ejemplo por procedimientos cromatográficos.

Por razones de mejor claridad, solo se muestra uno de los posibles isómeros en cada caso en lo sucesivo. Esto no descarta la posibilidad de que los compuestos puedan estar presentes en forma de mezclas de isómeros o en la otra forma isomérica en cada caso.

Teniendo en cuenta los diferentes significados (a), (b), (c), (d), (e), (f) y (g) del grupo G, las siguientes estructuras principales (l-4-a) a (l-4-g) surgen cuando CKE representa el grupo (4),

en las que

A, D, E, L, M, W, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ tienen los significados indicados anteriormente.

Teniendo en cuenta los diferentes significados (a), (b), (c), (d), (e), (f) y (g) del grupo G, las siguientes estructuras principales (I-5-a) a (I-5-g) surgen cuando CKE representa el grupo (5),

en las que

A, E, L, M, W, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ tienen los significados indicados anteriormente.

Dependiendo de la posición del sustituyente G, los compuestos de la fórmula (I-6) pueden estar presentes en las dos formas isoméricas de las fórmulas (I-6-A) y (I-6-B),

como se expresa mediante la línea discontinua en la fórmula (I-6).

5

10

Los compuestos de las fórmulas (I-6-A) y (I-6-B) pueden estar presentes como mezclas o en forma de isómeros puros de los mismos. Las mezclas de los compuestos de las fórmulas (I-6-A) y (I-6-B) pueden separarse opcionalmente por procedimientos físicos, por ejemplo por procedimientos cromatográficos.

Por razones de mejor claridad, solo se muestra uno de los posibles isómeros en cada caso en lo sucesivo. Esto no descarta la posibilidad de que los compuestos puedan estar presentes en forma de mezclas de isómeros o en la otra forma isomérica en cada caso.

Teniendo en cuenta los diferentes significados (a), (b), (c), (d), (e), (f) y (g) del grupo G, las siguientes estructuras principales (I-6-a) a (I-6-g) surgen cuando CKE representa el grupo (6),

en las que

10

A, B, Q¹, Q², E, L, M, W, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ tienen los significados indicados anteriormente.

Dependiendo de la posición del sustituyente G, los compuestos de fórmula (I-7) pueden estar presentes en las dos formas isoméricas de las fórmulas (I-7-A) o (I-7-B), como se expresa mediante la línea discontinua en la fórmula (I-7):

Los compuestos de las fórmulas (I-7-A) o (I-7-B) pueden estar presentes como mezclas o en forma de isómeros puros de los mismos. Las mezclas de los compuestos de las fórmulas (I-7-A) y (I-7-B) pueden separarse opcionalmente por procedimientos físicos, por ejemplo por procedimientos cromatográficos.

Por razones de mejor claridad, solo se muestra uno de los posibles isómeros en cada caso en lo sucesivo. Esto no descarta la posibilidad de que los compuestos puedan estar presentes en forma de mezclas de isómeros o en la otra forma isomérica en cada caso.

Teniendo en cuenta los diferentes significados (a), (b), (c), (d), (e), (f) y (g) del grupo G, las siguientes estructuras principales (I-7-a) a (I-7-g) surgen cuando CKE representa el grupo (7),

(I-7-a):
$$(I-7-b):$$

$$A$$

$$B$$

$$Q^{5}$$

$$Q^{6}$$

$$(I-7-b):$$

$$Q^{5}$$

$$Q^{6}$$

$$Q^{6}$$

$$Q^{5}$$

en las que

15

A, B, E, L, M, Q⁵, Q⁶, U, W, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ tienen los significados indicados anteriormente.

5 Dependiendo de la posición del sustituyente G, los compuestos de fórmula (I-8) pueden estar presentes en las dos formas isoméricas (I-8-A) y (I-8-B),

como se expresa mediante la línea discontinua en la fórmula (I-8).

Los compuestos de las fórmulas (I-8-A) y (I-8-B) pueden estar presentes como mezclas o en forma de isómeros puros de los mismos. Las mezclas de los compuestos de las fórmulas (I-8-A) y (I-8-B) pueden separarse opcionalmente de una manera conocida *per se* por procedimientos físicos, por ejemplo por procedimientos cromatográficos.

Por razones de mejor claridad, solo se muestra uno de los posibles isómeros en cada caso en lo sucesivo. Esto no descarta la posibilidad de que los compuestos puedan estar presentes en forma de mezclas de isómeros o en la otra forma isomérica en cada caso.

Teniendo en cuenta los diferentes significados (a), (b), (c), (d), (e), (f) y (g) del grupo G, las siguientes estructuras principales (I-8-a) a (I-8-g) surgen cuando CKE representa el grupo (8),

 $\begin{array}{ll} 5 & \text{ en las que} \\ & \text{ A, D, E, L, M, W, X, Y, Z, R}^1\text{, R}^2\text{, R}^3\text{, R}^4\text{, R}^5\text{, R}^6\text{ y R}^7\text{ tienen los significados indicados anteriormente.} \end{array}$

Dependiendo de la posición del sustituyente G, los compuestos de fórmula (I-9) pueden estar presentes en las dos formas isoméricas de las fórmulas (I-9-A) y (I-9-B), como se expresa mediante la línea discontinua en la fórmula (I-9):

$$Q^1$$
 $A B O X$
 Q^2
 Q^2
 Q^2
 Q^2
 Q^2
 Q^2
 Q^3
 Q^4
 Q^2
 Q^3
 Q^4
 Q^2
 Q^3
 Q^4
 Q^4

Los compuestos de las fórmulas (I-9-A) y (I-9-B) pueden estar presentes como mezclas o en forma de isómeros puros de los mismos. Las mezclas de los compuestos de las fórmulas (I-9-A) y (I-9-B) pueden separarse opcionalmente de una manera conocida *per se* por procedimientos físicos, por ejemplo por procedimientos cromatográficos.

5

10

Por razones de mejor claridad, solo se muestra uno de los posibles isómeros en cada caso en lo sucesivo. Esto no descarta la posibilidad de que los compuestos puedan estar presentes en forma de mezclas de isómeros o en la otra forma isomérica en cada caso.

Teniendo en cuenta los diferentes significados (a), (b), (c), (d), (e), (f) y (g) del grupo G, las siguientes estructuras principales (I-9-a) a (I-9-g) surgen cuando CKE representa el grupo (9),

(I-9-a): (I-9-b):
$$Q^2 Q^1 D A B D Q^2 Q^1 D A B D Q^2 Q^1 D A B D Q^2 Q^1 D Q^2 Q^2 Q^1 D Q^2 Q^2 Q^2 D Q^2 Q^2 Q^2 D Q^2 Q^2 D Q^2 Q^2 D Q^2 Q^2 D Q^2 D Q^2 Q^2 D Q^$$

en las que

10

A, B, D, E, L, M, Q¹, Q², W, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ tienen los significados indicados anteriormente.

Dependiendo de la posición del sustituyente G, los compuestos de fórmula (I-10) pueden estar presentes en las dos formas isoméricas de las fórmulas (I-10-A) y (I-10-B),

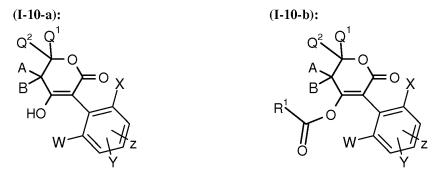
$$Q^1$$
 Q^2
 Q^2

como se expresa mediante la línea discontinua en la fórmula (I-10).

Los compuestos de las fórmulas (I-10-A) y (I-10-B) pueden estar presentes como mezclas o en forma de isómeros puros de los mismos. Las mezclas de los compuestos de las fórmulas (I-10-A) y (I-10-B) pueden separarse opcionalmente de una manera conocida *per se* por procedimientos físicos, por ejemplo por procedimientos cromatográficos.

Por razones de mejor claridad, solo se muestra uno de los posibles isómeros en cada caso en lo sucesivo. Esto no descarta la posibilidad de que los compuestos puedan estar presentes en forma de mezclas de isómeros o en la otra forma isomérica en cada caso.

Teniendo en cuenta los diferentes significados (a), (b), (c), (d), (e), (f) y (g) del grupo G, las siguientes estructuras principales (I-10-a) a (I-10-g) surgen cuando CKE representa el grupo (10),

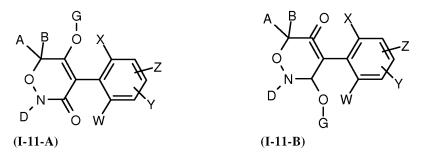


en las que

15

5 A, B, E, L, M, Q¹, Q², W, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ tienen los significados indicados anteriormente.

Dependiendo de la posición del sustituyente G, los compuestos de fórmula (I-11) pueden estar presentes en las dos formas isoméricas de las fórmulas (I-11-A) y (I-11-B), como se expresa mediante la línea discontinua en la fórmula (I-11).



Los compuestos de las fórmulas (I-11-A) y (I-11-B) pueden estar presentes como mezclas o en forma de isómeros puros de los mismos. Las mezclas de los compuestos de las fórmulas (I-11-A) y (I-11-B) pueden separarse opcionalmente de una manera conocida *per se* por procedimientos físicos, por ejemplo por procedimientos cromatográficos.

Por razones de mejor claridad, solo se muestra uno de los posibles isómeros en cada caso en lo sucesivo. Esto no descarta la posibilidad de que los compuestos puedan estar presentes en forma de mezclas de isómeros o en la otra forma isomérica en cada caso.

Teniendo en cuenta los diferentes significados (a), (b), (c), (d), (e), (f) y (g) del grupo G, las siguientes estructuras principales (I-11-a) a (I-11-g) surgen cuando CKE representa el grupo (11),

5 en las que A, B, D, E, L, M, W, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ tienen los significados indicados anteriormente.

Se ha descubierto adicionalmente que los nuevos compuestos de fórmula (I) se obtienen mediante uno de los procedimientos descritos en lo sucesivo:

(A) 3-fenilpirrolidin-2,4-dionas sustituidas o enoles de las mismas, de fórmula (I-1-a)

en la que

5

10

A, B, D, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se obtienen cuando ésteres de N-acilaminoácido de fórmula (II)

$$A \xrightarrow{CO_2R^8} A \xrightarrow{B} X$$
 $O \xrightarrow{V} Z$
(II)

en la que

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

y R^8 representa alquilo (preferentemente alquilo $C_1\text{-}C_6$),

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

(B) Se ha descubierto también que los derivados de 3-fenil-4-hidroxi- Δ^3 -dihidrofuranona sustituida de fórmula (I-2-a)

15 en la que

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

se obtienen cuando

ésteres carboxílicos de fórmula (III)

$$\begin{array}{c} A \\ CO_2R^8 \\ O \\ O \\ W \end{array} \qquad \begin{array}{c} X \\ Z \end{array} \qquad \qquad \text{(IIII)}$$

en la que

A, B, W, X, Y, Z y R⁸ tienen los significados indicados anteriormente, se condensan intramolecularmente en presencia de un diluyente y en presencia de una base.

(C) Se ha descubierto adicionalmente que los derivados de 3-fenil-4-hidroxi- Δ^3 -dihidrotiofenona sustituida de fórmula (I-3-a)

en la que

A, B, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se obtienen cuando ésteres β-cetocarboxílicos de fórmula (IV)

10

20

5

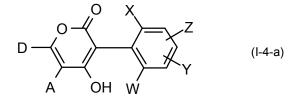
en la que

A, B, W, X, Y, Z y R8 tienen los significados indicados anteriormente y

V representa hidrógeno, halógeno, alquilo (preferentemente alquilo C_1 - C_6) o alcoxi (preferentemente alcoxi C_1 - C_8),

se ciclan intramolecularmente, opcionalmente en presencia de un diluyente y en presencia de un ácido.

(D) Se ha descubierto adicionalmente que los nuevos derivados de 3-fenilpirona sustituida de fórmula (I-4-a)



en la que

A, D, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se obtienen cuando compuestos de carbonilo de fórmula (V)

en la que

A y D tienen los significados indicados anteriormente,

o los silil enol éteres de los mismos, de fórmula (Va)

CHA
$$D - C \cdot OSi(R^8)_3$$
 (Va)

en la que

A, D y R⁸ tienen el significado indicado anteriormente, se hacen reaccionar con haluros de cetenoílo de fórmula (VI)

5

10

15

en la que

W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente y Hal representa halógeno (preferentemente cloro o bromo),

opcionalmente en presencia de un diluyente y opcionalmente en presencia de un aceptor de ácidos. Se ha descubierto adicionalmente,

(E) que los nuevos derivados de fenil-1,3-tiazina sustituida de fórmula (I-5-a)

$$\begin{array}{c|c}
X \\
Z \\
Y \\
A & S & OH
\end{array}$$
(I-5-a)

en la que

A, W, X, Y y Z tienen el significado indicado anteriormente, se obtienen cuando tioamidas de fórmula (VII)

en la que

A tiene el significado indicado anteriormente,

se hacen reaccionar con haluros de cetenoílo de fórmula (VI)

20

en la que

Hal, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, opcionalmente en presencia de un diluyente y opcionalmente en presencia de un aceptor de ácidos.

(F) que los compuestos de fórmula (I-6-a)

Se ha descubierto adicionalmente,

en la que

A, B, Q¹, Q², W, X, Y y Z tienen el significado indicado anteriormente, se obtienen cuando ésteres cetocarboxílicos de fórmula (VIII)

5

10

15

20

en la que

A, B, Q^1 , Q^2 , W, X, Y y Z tienen el significado indicado anteriormente, y R^8 representa alquilo (especialmente alquilo C_1 - C_8),

se ciclan intramolecularmente, opcionalmente en presencia de un diluyente y en presencia de una base. También se ha descubierto

(G) que los compuestos de fórmula (I-7-a)

$$Q^{5} \longrightarrow Q^{6} \longrightarrow Q^{6$$

en la que

A, B, Q^5 , Q^6 , U, W, X, Y y Z tienen el significado indicado anteriormente, se obtienen cuando

ésteres 6-aril-5-cetohexanoicos de la fórmula (IX)

$$R^8O_2C$$
 Q^5
 Q^6
 X
 Z
 Q^8
 Z
 Z
 Z

en la que

A, B, Q 5 , Q 6 , U, W, X, Y y Z tienen el significado indicado anteriormente y R 8 representa alquilo (preferentemente alquilo C_1 - C_6),

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

(H) Se ha descubierto adicionalmente que los compuestos de fórmula (I-8-a)

en la que

5

10

15

20

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

se obtienen cuando se hacen reaccionar compuestos de fórmula (X)

$$\begin{array}{ccc}
A & H \\
& & \\
& & \\
D & & \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{ccc}
& & (X)
\end{array}$$

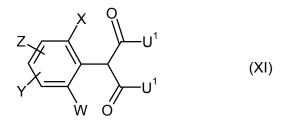
en la que

A y D tienen el significado indicado anteriormente,

α) con compuestos de fórmula (VI)

en la que

Hal, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, opcionalmente en presencia de un diluyente y opcionalmente en presencia de un aceptor de ácidos, o β) con compuestos de fórmula (XI)



en la que

W, X, Y y Z tienen el significado indicado anteriormente, y U^1 representa NH_2 u O- R^8 , en el que R^8 tiene el significado indicado anteriormente,

opcionalmente en presencia de un diluyente y opcionalmente en presencia de una base, o γ) con compuestos de fórmula (XII)

$$Z \bigvee_{V} \bigvee_{O} \bigvee_{N = CO_{2}R^{8}} (XII)$$

en la que

A, D, W, X, Y, Z y \mathbb{R}^8 tienen el significado indicado anteriormente, opcionalmente en presencia de un diluyente y opcionalmente en presencia de una base.

Se ha descubierto también que los nuevos compuestos de fórmula (I-9-a) se obtienen mediante uno de los procedimientos descritos en lo sucesivo:

(I) tetrahidropiridin-2,4-dionas sustituidas o los enoles de las mismas, de fórmula (I-9-a)

en la que

5

10

A, B, $\overset{\cdot}{D}$, $\overset{\cdot}{Q}^1$, $\overset{\cdot}{Q}^2$, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente,

se obtienen cuando

ésteres de N-acilaminoácido de fórmula (XIII)

en la que

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

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

Se ha descubierto adicionalmente que

(J) 5,6-dihidropironas sustituidas de fórmula (I-10-a)

20

15

en la que

A, B, Q¹, Q², W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se obtienen cuando se hacen reaccionar ésteres O-acilhidroxicarboxílicos de fórmula (XIV)

5 en la que

A, B, Q^1 , Q^2 , W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, y R^8 representa alquilo (preferentemente alquilo C_1 - C_6),

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

- Se ha descubierto adicionalmente que los nuevos compuestos de fórmula (I-11-a) se obtienen mediante uno de los procedimientos descritos en lo sucesivo:
 - (K) oxazin-3,5-dionas sustituidas o los enoles de las mismas, de fórmula (I-11-a)

$$\begin{array}{c} D \\ A \\ B \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} O - N \\ \\ W \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} A \\ \\ Y \\ \end{array}$$

$$(I-11-a)$$

en la que

A, B, D, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se obtienen cuando ésteres de N-acilaminoácido de la fórmula (XV)

en la que

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

y R^8 representa alquilo (preferentemente alquilo C_1 - C_6),

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

(L) que los compuestos de las fórmulas (I-1-b) a (I-11-b) mostradas anteriormente, en las que A, B, D, Q¹, Q², Q⁵, Q⁶, R¹, U, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se obtienen cuando los compuestos de las fórmulas (I-1-a) a (I-11-a) mostradas anteriormente, en las que A, B, D, Q¹, Q², Q⁵, Q⁶, U, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se hacen reaccionar en cada caso

(α) con haluros de ácido de fórmula (XVI)

$$\mathsf{Hal} \underbrace{\bigvee_{Q} \mathsf{R}^1}_{\mathsf{Q}} \mathsf{R}^{\mathsf{I}}$$

10

15

30

en la que

R¹ tiene el significado indicado anteriormente y

Hal representa halógeno (especialmente cloro o bromo)

0

(β) con anhídridos carboxílicos de fórmula (XVII)

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

en la que

R¹ tiene el significado indicado anteriormente,

opcionalmente en presencia de un diluyente y opcionalmente en presencia de un aglutinante de ácidos;

20 (M) que los compuestos de las fórmulas (I-1-c) a (I-11-c) mostradas anteriormente, en las que A, B, D, Q¹, Q², Q⁵, Q⁶, R², M, U, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente y L representa oxígeno, se obtienen cuando los compuestos de las fórmulas (I-1-a) a (I-11-a) mostradas anteriormente, en las que A, B, D, Q¹, Q², Q⁵, Q⁶, U, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se hacen reaccionar en cada caso con ésteres clorofórmicos o tioésteres clorofórmicos de fórmula (XVIII)

$$R^2$$
-M-CO-Cl (XVIII)

en la que

R² y M tienen los significados indicados anteriormente,

opcionalmente en presencia de un diluyente y opcionalmente en presencia de un aglutinante de ácidos;

(N) que los compuestos de las fórmulas (I-1-c) a (I-11-c) mostradas anteriormente, en las que A, B, D, Q^1 , Q^2 , Q^5 , Q^6 , R², M, U, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente y L representa azufre se obtienen cuando los compuestos de las fórmulas (I-1-a) a (I-11-a) mostradas anteriormente, en las que A, B, D, Q^1 , Q^2 , Q^5 , Q^6 , U, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se hacen reaccionar en cada caso con ésteres cloromonotiofórmicos o ésteres cloroditiofórmicos de fórmula (XIX)

$$CI \longrightarrow M-R^2$$
 S
(XIX)

35 en la que

M y R² tienen los significados indicados anteriormente,

opcionalmente en presencia de un diluyente y opcionalmente en presencia de un aglutinante de ácidos,

5

10

15

20

25

30

35

(O) que los compuestos de las fórmulas (I-1-d) a (I-11-d) mostradas anteriormente, en las que A, B, D, Q¹, Q², Q⁵, Q⁶, R³, U, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se obtienen cuando los compuestos de las fórmulas (I-1-a) a (I-11-a) mostradas anteriormente, en las que A, B, D, Q¹, Q², Q⁵, Q⁶, U, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se hacen reaccionar en cada caso con cloruros de sulfonilo de fórmula (XX)

$$R^3$$
-SO₂-CI (XX)

en la que

R³ tiene el significado indicado anteriormente,

opcionalmente en presencia de un diluyente y opcionalmente en presencia de un aglutinante de ácidos,

(P) que los compuestos de las fórmulas (I-1-e) a (I-11-e) mostradas anteriormente, en las que A, B, D, L, Q¹, Q², Q⁵, Q⁶, R⁴, R⁵, U, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se obtienen cuando los compuestos de las fórmulas (I-1-a) a (I-11-a) mostradas anteriormente, en las que A, B, D, Q¹, Q², Q⁵, Q⁶, U, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se hacen reaccionar en cada caso con compuestos de fósforo de fórmula (XXI)

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

$$L \quad R^5$$

en la que

L. R4 v R5 tienen los significados indicados anteriormente v

Hal representa halógeno (especialmente cloro o bromo),

opcionalmente en presencia de un diluyente y opcionalmente en presencia de un aglutinante de ácidos,

(Q) que los compuestos de las fórmulas (I-1-f) a (I-11-f) mostradas anteriormente, en las que A, B, D, E, Q¹, Q², Q⁵, Q⁶, U, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se obtienen cuando los compuestos de las fórmulas (I-1-a) a (I-11-a) en las que A, B, D, Q¹, Q², Q⁵, Q⁶, U, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se hacen reaccionar en cada caso con compuestos metálicos o aminas de fórmulas (XXII) y (XXIII)

$$Me(OR^{10})$$
 (XXII)

en las que

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

$$R^{10} \longrightarrow R^{10}$$
 $R^{11} \longrightarrow R^{12}$

representa el número 1 o 2 y

R¹⁰, R¹¹, R¹² independientemente entre sí representan hidrógeno o alquilo (preferentemente alquilo C₁-C₈), opcionalmente en presencia de un diluyente,

(R) que los compuestos de las fórmulas (I-1-g) a (I-11-g) mostradas anteriormente, en las que A, B, D, L, Q¹, Q²,

 Q^5 , Q^6 , R^6 , R^7 , U, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se obtienen cuando los compuestos de las fórmulas (I-1-a) a (I-11-a) mostradas anteriormente, en las que A, B, D, Q^1 , Q^2 , Q^5 , Q^6 , U, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se hacen reaccionar en cada caso

(α) con isocianatos o isotiocianatos de fórmula (XXIV)

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

en la que

R⁶ y L tienen los significados indicados anteriormente,

opcionalmente en presencia de un diluyente y opcionalmente en presencia de un catalizador, o

(β) con cloruros de carbamilo o cloruros de tiocarbamilo de fórmula (XXV)

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

10

15

5

en la que

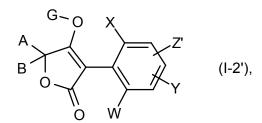
L, R⁶ y R⁷ tienen los significados indicados anteriormente,

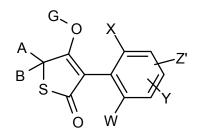
opcionalmente en presencia de un diluyente y opcionalmente en presencia de un aglutinante de ácidos,

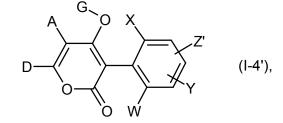
(S) que los compuestos de las fórmulas (I-1-a) a (I-11-g) mostradas anteriormente, en las que A, B, D, G, Q¹, Q², Q⁵, Q⁶, U, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se obtienen cuando el átomo de bromo o yodo en los compuestos de las fórmulas (I-1') a (I-11'), en las que A, B, D, G, Q¹, Q², Q⁵, Q⁶, U, W, X e Y tienen el significado indicado anteriormente y Z' representa preferentemente bromo o yodo

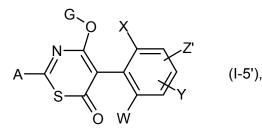
(I-1'),

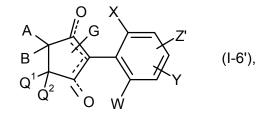
(1-3'),











se intercambia con alcoholes halogenados, por ejemplo trifluoroetanol de fórmula (XXVI)

5 Z-OH (XXVI)

en presencia de un disolvente, en presencia de una sal de cobre (por ejemplo, Cu(I)-I) y en presencia de una base (por ejemplo terc-butiltato de potasio, hidruro sódico).

Se ha descubierto adicionalmente que los nuevos compuestos de fórmula (I) tienen una eficacia muy buena como pesticidas, preferentemente como insecticidas, acaricidas y/o herbicidas.

Ahora se ha descubierto también que, sorprendentemente, los cetoenoles sustituidos con haloalquilmetilenoxi-fenilo particulares, cuando se aplican junto con los compuestos que mejoran la compatibilidad de los plantas de cultivo descritos más adelante (protectores/antídotos), evitan dañar las plantas de cultivo de una manera extremadamente eficaz y pueden usarse particularmente de manera ventajosa como preparaciones de combinación ampliamente activas para el control selectivo de plantas no deseadas en cultivos vegetales útiles, por ejemplo en cereales, pero también en maíz, colza, soja y arroz.

Son objeto de la invención también agentes herbicidas de manera selectiva que comprenden un contenido eficaz de una combinación de principios activos, que comprende, como componentes,

- a') al menos un compuesto de fórmula (I), en la que CKE, W, X, Y y Z tienen el significado indicado anteriormente y
- 20 (b') al menos un compuesto que mejora la compatibilidad de la planta de cultivo (protector). Los protectores se seleccionan preferentemente entre el grupo que consiste en:
 - S1) compuestos de fórmula (S1),

$$(R_A^1)_{nA} \qquad \qquad O \qquad \qquad (S1)$$

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

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

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

 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 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 (WA1) a (WA4),

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

es 0 o 1: m_A

 R_A^2 es OR_A³, SR_A³ o NR_A³R_A⁴ o un heterociclo de 3 a 7 miembros saturado o insaturado con al menos un átomo de N y hasta 3 heteroátomos, preferentemente del grupo 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), alcoxi (C₁-C₄) o fenilo eventualmente sustituido, preferentemente un resto de fórmula OR_A³, NHR_A⁴ o N(CH₃)₂, en particular de fórmula OR_A³;

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

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

es H, alquilo (C₁-C₈), haloalquilo (C₁-C₈), alcoxi(C₁-C₄)alquilo (C₁-C₈), ciano o COOR_A⁹, en R_A^5 el que R_A^9 es hidrógeno, alquilo (C_1-C_8) , haloalquilo (C_1-C_8) , alcoxi (C_1-C_4) -alquilo (C_1-C_4) , hidroxialquilo (C_1 - C_6), cicloalquilo (C_3 - C_{12}) o tri-alquil(C_1 - C_4)-sililo;

 R_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;

preferentemente:

- a) compuestos del tipo del ácido diclorofenilpirazolin-3-carboxílico (S1a), preferentemente compuestos tales como ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-(etoxicarbonil)-5-metil-2-pirazolin-3-carboxílico, éster etílico del ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-(etoxicarbonil)-5-metil-2-pirazolin-3-carboxílico (S1-1) ("mefenpir-dietilo"), y compuestos relacionados, tal como se describen en el documento WO-A-91/07874;
- b) derivados del ácido diclorofenilpirazolcarboxílico (S1b), preferentemente compuestos tales como éster etílico del ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-metil-pirazol-3-carboxílico (S1-2), éster etílico del ácido 1-(2,4diclorofenil)-5-isopropil-pirazol-3-carboxílico (S1-3), éster etílico del ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-(1,1-dimetiletil)pirazol-3-carboxílico (S1-4) y compuestos relacionados, tal como se describen en los documentos EP-A-333 131 y EP-A-269 806;
- c) derivados del ácido 1,5-difenilpirazol-3-carboxílico (S1c), preferentemente compuestos tales como éster etílico del ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-fenilpirazol-3-carboxílico (S1-5), éster metílico del ácido 1-(2clorofenil)-5-fenilpirazol-3-carboxílico (S1-6) y compuestos relacionados tal como se describen por ejemplo en el documento EP-A-268554;
- d) compuestos del tipo de los ácidos triazolcarboxílicos (S1ª), preferentemente compuestos tales como éster etílico de fenciorazol, es decir éster etílico del ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-triclorometil-(1H)-1,2,4triazol-3-carboxílico (S1-7), y compuestos relacionados tal como se describen en los documentos EP-A-174 562 y EP-A-346 620;
- e) compuestos del tipo del ácido 5-bencil- o 5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxílico o del ácido 5,5-difenil-2isoxazolin-3-carboxílico (S1e), preferentemente compuestos tales como éster etílico del ácido 5-(2,4diclorobencil)-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 5,5difenil-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.

5

10

15

25

20

30

35

45

40

S2) Derivados de quinolina de fórmula (S2),

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

$$(S2)$$

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

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

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

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 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), alcoxi (C₁-C₄) o fenilo eventualmente sustituido, preferentemente un resto de fórmula OR_B³, NHR_B⁴ o N(CH₃)₂, en particular de fórmula OR_B³;

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

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

 T_B es una cadena de alcanodiílo (C_1 o C_2), que está no sustituida o sustituida con uno o dos restos alquilo (C_1 - C_4) o con [alcoxi(C_1 - C_3)]-carbonilo;

preferentemente:

5

10

15

20

25

30

40

a) compuestos del tipo del ácido 8-quinolinoxiacético (\$2^a), preferentemente éster 1-metilhexílico del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético ("cloquintocet-mexilo") (\$2-1), éster (1,3-dimetil-but-1-ílico) del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (\$2-2), éster 4-aliloxi-butílico del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (\$2-3), éster 1-aliloxi-prop-2-ílico del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (\$2-4), éster etílico del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (\$2-6), éster alílico del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (\$2-6), éster alílico del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (\$2-7), éster 2-(2-propiliden-iminoxi)-1-etílico del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (\$2-8), éster 2-oxo-prop-1-ílico del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (\$2-9) 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 (\$2-10), 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 documento WO-A-2002/34048;

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.

S3) Compuestos de fórmula (S3)

$$R_{c}^{1} \xrightarrow{O} R_{c}^{2} \qquad (S3)$$

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

R_C¹ es alquilo (C₁-C₄), haloalquilo (C₁-C₄), alquenilo (C₂-C₄), haloalquenilo (C₂-C₄), cicloalquilo (C₃-C₇), preferentemente diclorometilo;

 R_{C}^{2} , R_{C}^{3} son de manera igual o distinta hidrógeno, alquilo $(C_{1}-C_{4})$, alquenilo $(C_{2}-C_{4})$, alquinilo $(C_{2}-C_{4})$, haloalquilo $(C_{1}-C_{4})$, haloalquenilo $(C_{2}-C_{4})$, alquil $(C_{1}-C_{4})$ -carbamoil-alquilo $(C_{1}-C_{4})$, alquenil $(C_{2}-C_{4})$ -carbamoil-alquilo $(C_{1}-C_{4})$, alcoxi $(C_{1}-C_{4})$ -alquilo $(C_{1}-C_{4})$, dioxolanil-alquilo $(C_{1}-C_{4})$, tiazolilo, furilo, furilalquilo, tienilo, piperidilo, fenilo sustituido o no sustituido, o R_{C}^{2} y R_{C}^{3} forman 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:

5

10

15

30

35

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 (\$3-3),

"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" (diciclonona) o "BAS145138" o "LAB145138" (S3-9), (3-dicloroacetil-2,5,5-trimetil-1,3-diazabiciclo[4.3.0]nonano) de la empresa BASF,

"furilazol" o "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,

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

 X_D es CH o N;

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

 $R_{D}^{2} \hspace{1cm} \text{es halógeno, haloalquilo } (C_{1}\text{-}C_{4}), \hspace{1cm} \text{haloalcoxi } (C_{1}\text{-}C_{4}), \hspace{1cm} \text{nitro, alquilo } (C_{1}\text{-}C_{4}), \hspace{1cm} \text{alcoxi } (C_{1}$

alquil(C_1 - C_4)-sulfonilo, alcoxi(C_1 - C_4)-carbonilo o alquil(C_1 - C_4)-carbonilo;

25 R_{D}^{3} es hidrógeno, alquilo (C_1-C_4) , alquenilo (C_2-C_4) o alquinilo (C_2-C_4) ;

 R_D^4 es halógeno, nitro, alquilo (C_1-C_4) , haloalquilo (C_1-C_4) , haloalcoxilo (C_1-C_4) , cicloalquilo

 (C_3-C_6) , fenilo, alcoxi (C_1-C_4) , ciano, alquil (C_1-C_4) tio, alquil (C_1-C_4) sulfinilo, alquil (C_1-C_4) -

sulfonilo, alcoxi(C_1 - C_4)-carbonilo o alquil(C_1 - C_4)-carbonilo;

 R_{D}^{5} es hidrógeno, alquilo (C_1 - C_6), cicloalquilo (C_3 - C_6), alquenilo (C_2 - C_6), alquinilo (C_2 - C_6),

cicloalquenilo (C_5-C_6) , fenilo o heterociclilo de 3 a 6 miembros que contiene v_D heteroátomos del grupo nitrógeno, oxígeno y azufre, estando sustituidos los siete últimos restos mencionados con v_D sustituyentes del grupo halógeno, alcoxi (C_1-C_6) , haloalcoxi (C_1-C_6) , alquilsulfinilo (C_1-C_2) , alquilsulfonilo (C_1-C_2) , cicloalquilo (C_3-C_6) , alcoxi (C_1-C_4) -carbonilo, alquil (C_1-C_4) -carbonilo y fenilo y en el caso de restos cíclicos también alquilo

 (C_1-C_4) y haloalquilo (C_1-C_4) ;

 R_D^6 es hidrógeno, alquilo (C_1 - C_6), alquenilo (C_2 - C_6) o alquinilo (C_2 - C_6), estando sustituidos los

tres últimos restos mencionados con v_D restos del grupo 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;

40 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

halógeno, alcoxi (C₁-C₄), haloalcoxi (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;

 $45 \hspace{1cm} m_D \hspace{1cm} \text{es 1 o 2};$

٧D es 0, 1, 2 o 3;

de las que se prefieren compuestos del tipo de las N-acilsulfonamidas, por ejemplo de la siguiente fórmula (S4a), que se conocen por ejemplo por el documento WO-A-97/45016

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

5 en la que

> R_D^7 significa alguilo (C₁-C₆), cicloalguilo (C₃-C₆), estando sustituidos los 2 últimos restos mencionados con v_D sustituyentes del grupo halógeno, alcoxi (C₁-C₄), haloalcoxi (C₁-C₆) y alquil(C₁-C₄)tio y en el caso de restos cíclicos también alquilo (C₁-C₄) y haloalquilo (C₁-C₄);

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

 m_{D} significa 1 o 2;

es 0, 1, 2 o 3; V_D

así como

amidas del ácido acilsulfamoilbenzoico, por ejemplo de la siguiente fórmula (S4b), que se conocen por ejemplo por el documento WO-A-99/16744,

por ejemplo aquéllas en las que

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

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

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

es R_D^5 = isopropilo y (R_D^4) = 2-OMe (S4-5)

compuestos del tipo de las N-acilsulfamoilfenilureas de fórmula (S4c), que se conocen por ejemplo por el documento EP-A-365484,

en la que

R_D⁸ y R_D⁹ independientemente entre sí significan hidrógeno, alquilo (C₁-C₈), cicloalquilo (C₃-C₈), alquenilo (C_3-C_6) , alquinilo (C_3-C_6) ,

significa halógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), CF₃ R_D^4

significa 1 o 2; m_{D}

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.

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 4hidroxisalicílico, ácido 4-fluorosalicílico, ácido 2-hidroxicinámico, 1,2-dihidro-2-oxo-6-trifluorometilpiridin-3carboxamida, ácido 2,4-diclorocinámico, tal como se describen en los documentos WO-A-2004/084631, WO-

25

10

15

20

35

30

A-2005/015994, WO-A-2005/016001.

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-tiona, clorhidrato de 1-(2-aminoetil)-3-(2-tienil)-1,2-dihidro-quinoxalin-2-ona, tal como se describen en el documento WO-A-2005/112630.

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

$$H_{2}C^{A_{E}}$$
 $(Q)_{nE1}$
 $(R_{E}^{1})_{nE2}$
 $(R_{E}^{2})_{nE3}$
 $(S7)$

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

R_E¹, R_E² son independientemente entre sí halógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), haloalquilo (C₁-C₄), alquil(C₁-C₄)amino, di-alquil(C₁-C₄)amino, nitro;

A_E es COOR_E³ o COSR_E⁴

R_E³, R_E⁴ son independientemente entre sí hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), alquenilo (C₂-C₆), alquinilo (C₂-C₄), cianoalquilo, haloalquilo (C₁-C₄), fenilo, nitrofenilo, bencilo, halobencilo, piridinilalquilo y alquilamonio,

15 $n_{\rm E}^{1}$ es 0 o 1

5

10

20

25

30

 $n_{\rm E}^2$, $n_{\rm E}^3$ son independientemente entre sí 0, 1 o 2,

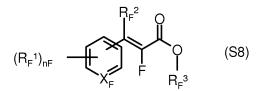
preferentemente:

ácido difenilmetoxiacético,

éster etílico del ácido difenilmetoxiacético,

éster metílico del ácido difenilmetoxiacético (n.º de registro CAS 41858-19-9) (S7-1).

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,

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, halógeno, alquilo (C_1 - C_4), haloalquilo (C_1 - C_4), haloalq

 R_F^1 halógeno, alquilo (C_1-C_4) , haloalquilo (C_1-C_4) , alcoxi (C_1-C_4) , haloalcoxi (C_1-C_4) , nitro, alquil (C_1-C_4) tio, alquil (C_1-C_4) sulfonilo, alcoxi (C_1-C_4) -carbonilo, fenilo eventualmente sustituido, fenoxilo eventualmente sustituido,

 R_F^2 hidrógeno o alquilo (C_1-C_4)

hidrógeno, alquilo (C₁-C₈), alquenilo (C₂-C₄), alquinilo (C₂-C₄), 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 constituido por halógeno y alcoxi; o sus sales,

35 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), alcoxi (C₁-C₄), haloalcoxi (C₁-C₄),

R_F² hidrógeno o alquilo (C₁-C₄),

R_F³ hidrógeno, alquilo (C₁-C₈), alquenilo (C₂-C₄), alquinilo (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 constituido por halógeno y alcoxi, o sus sales.

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.

10 S10) Compuestos de fórmulas (S10ª) o (S10^b), tal como se describen en los documentos WO-A-2007/023719 y WO-A-2007/023764

$$(R_{G}^{1})_{nG}$$
 $(R_{G}^{1})_{nG}$ $(R_{G}^{1})_{nG}$ $(R_{G}^{1})_{nG}$ $(S10a)$ $(S10b)$

en la que significan

5

15

20

25

30

35

40

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

Y_G, Z_G independientemente entre sí O o S,

n_G un número entero de 0 a 4,

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

 R_{G}^{3} hidrógeno o alquilo (C_1 - C_6).

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)acetonitrilo) (S11-1), que se conoce como sustancia protectora desinfectante para semillas para mijo contra daños por metolacior

"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)acetonitrilo) (S11-3), que se conoce como sustancia protectora desinfectante para semillas para mijo contra daños por metolaclor.

S12) Principios activos de la clase de las isotiocromanonas (S12), tales como por ejemplo [(3-oxo-1H-2-benzotiopiran-4(3H)-iliden)metoxi]acetato de metilo (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,

"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,

"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 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,

ES 2 632 567 T3

"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),

"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-feniletil-piperidin-1-carbotioato), que se conoce como sustancia protectora para arroz contra daños del herbicida molinato,

10 "daimuron" o "SK 23" (1-(1-metil-1-feniletil)-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,

"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)benceno) de Kumiai, (n.º de registro CAS 54091-06-4), que se conoce como sustancia protectora contra daños de algunos herbicidas en arroz.

S15) Principios activos, que se usan preferentemente como herbicidas, sin embargo presentan también acción de sustancia protectora sobre plantas de cultivo, por ejemplo

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

ácido (4-clorofenoxi)acético,

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

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

ácido (4-cloro-o-toliloxi)acético (MCPA),

25 ácido 4-(4-cloro-o-toliloxi)butírico,

5

15

20

35

40

ácido 4-(4-clorofenoxi)butírico,

ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzoico (dicamba),

3,6-dicloro-2-metoxibenzoato de 1-(etoxicarbonil)etilo (lactidicloro-etilo)

Los compuestos más preferentes [componentes (b')] que mejoran la compatibilidad de la planta de cultivo son cloquintocet-mexilo, fenclorazol etil éster, isoxadifen-etilo, mefenpir-dietilo, fenclorim, cumiluron, S4-1 y S4-5, dándose un énfasis particular a mefenpir-dietilo. Ciprosulfamida (S4-1) se enfatiza igualmente.

Ahora se ha descubierto que, sorprendentemente, las combinaciones de principios activos definidas anteriormente de compuestos de fórmula general (I) y protectores (antídotos) del grupo (b') mostrado anteriormente, presentan con una compatibilidad con plantas útiles muy buena, una eficacia herbicida particularmente alta y pueden usarse en diferentes cultivos, especialmente en cereales (en particular trigo), aunque también en soja, patatas, maíz y arroz, para un control selectivo de las malas hierbas.

En este contexto, se considera sorprendente que, a partir de una multitud de protectores o antídotos conocidos que son capaces de antagonizar el efecto dañino de un herbicida sobre las plantas de cultivo, específicamente los compuestos del grupo (b') mostrados anteriormente son adecuados para eliminar prácticamente de manera completa el efecto dañino de los compuestos de fórmula (I) sobre las plantas de cultivo, sin afectar significativamente a la eficacia herbicida hacia las malas hierbas.

Se enfatiza aquí el efecto particularmente ventajoso de las parejas de combinación especiales y las más preferentes del grupo (b'), especialmente con respecto a la protección de plantas de cereales, como por ejemplo trigo, cebada y centeno, aunque también maíz y arroz, como plantas de cultivo.

- Los compuestos de acuerdo con la invención se definen en términos generales por la fórmula (I). Los sustituyentes preferentes o los intervalos de los radicales mostrados en las fórmulas mencionadas anteriormente y en lo sucesivo se detallan a continuación:
 - W representa preferentemente hidrógeno, alquilo C₁-C₆, halógeno, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄,
- 50 X representa preferentemente halógeno, alquilo C_1 - C_6 , alquenilo C_2 - C_6 , alquinilo C_2 - C_6 , alquinilo C_2 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_4 , haloalcoxi C_1 - C_4 o ciano,
 - Y representa preferentemente hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆,
 - Z representa preferentemente un grupo

$$\int_{1}^{2}$$
 O

en el que J^1 y J^2 preferentemente en cada caso independientemente entre sí representan hidrógeno, flúor o cloro, y J^3 preferentemente representa halógeno o haloalquilo C_1 - C_4 ,

CKE representa preferentemente uno de los grupos

0

U es preferentemente -S-, -S(O)-, -S(O)₂-, -O-,

$$\sum_{C}^{O} = N - N \left(\frac{R^{13}}{R^{14a}} \right)$$

S=N-R¹³, S(O)=N-R¹³ o

10

40

45

$$-(CH_2)_n$$
 $-(CH_2)_n$ $-(CH$

- 5 en los que n representa preferentemente el número 0, 1 o 2,
 - A representa preferentemente hidrógeno o alquilo C_1 - C_{12} , alquenilo C_3 - C_8 , alcoxi C_1 - C_{10} -alquilo C_1 - C_8 , alquiltio C_1 - C_{10} -alquilo C_1 - C_6 en cada caso opcionalmente sustituido con halógeno, cicloalquilo C_3 - C_8 opcionalmente sustituido con halógeno, alquilo C_1 - C_6 o alcoxi C_1 - C_6 , en el que uno o dos miembros del anillo no directamente adyacentes se reemplazan opcionalmente por oxígeno y/o azufre, o representa fenilo, naftilo, hetarilo que tiene de 5 a 6 átomos en el anillo (por ejemplo furanilo, piridilo, imidazolilo, triazolilo, pirimidilo, tiazolilo o tienilo), fenil-alquilo C_1 - C_6 o naftil-alquilo C_1 - C_6 en cada caso opcionalmente sustituido con halógeno, alquilo C_1 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_6 , haloalcoxi C_1 - C_6 , ciano o nitro,
 - B representa preferentemente hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂ o alcoxi C₁-C₈-alquilo C₁-C₆ o
- A, B y el átomo de carbono al que están unidos representan preferentemente cicloalquilo C₃-C₁₀ saturado o cicloalquilo C₅-C₁₀ insaturado, en el que un miembro del anillo se reemplaza opcionalmente por nitrógeno, oxígeno o azufre y que está opcionalmente mono- o disustituido con alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, alqueniloxi C₃-C₈, alcoxi C₁-C₆-alquilo C₁-C₆, cicloalquil C₃-C₆-alcoxi C₁-C₂, cicloalquilo C₃-C₁₀, haloalquilo C₁-C₈, haloalcoxi C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆-alcoxi C₁-C₄, en el que los radicales mencionados anteriormente son también posibles sustituyentes de N, o
- 20 A, B y el átomo de carbono al que están unidos representan preferentemente cicloalquilo C₃-C₆ que está sustituido con un grupo alquilendiílo opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₄ que opcionalmente contiene uno o dos átomos de oxígeno y/o azufre que no son directamente adyacentes, o con un grupo alquilendioxilo o con un grupo alquilenditioílo, que forma otro anillo de cinco a ocho miembros con el átomo de carbono al que está unido, o
- A, B y el átomo de carbono al que están unidos representan preferentemente cicloalquilo C_3 - C_8 o cicloalquenilo C_5 - C_8 , en el que dos sustituyentes junto con los átomos de carbono a los que están unidos representan alcanodiílo C_2 - C_6 , alquenodiílo C_2 - C_6 o alcadiendiílo C_4 - C_6 en cada caso opcionalmente sustituido con alquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 o halógeno, en el que un grupo metileno se reemplaza opcionalmente por oxígeno o azufre,
- 30 D representa preferentemente hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, alquenilo C₃-C₈, alquinilo C₃-C₈, alcoxi C₁-C₁₀-alquilo C₁-C₈ en cada caso opcionalmente sustituido con halógeno, cicloalquilo C₃-C₈ opcionalmente sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o haloalquilo C₁-C₄, en el que un miembro del anillo se reemplaza opcionalmente por oxígeno o azufre, o fenilo, hetarilo que tiene 5 o 6 átomos en el anillo (por ejemplo furanilo, imidazolilo, piridilo, tiazolilo, pirazolilo, pirimidilo, pirrolilo, tienilo o triazolilo), fenil-alquilo C₁-C₆ o hetaril-alquilo C₁-C₆ que tiene 5 o 6 átomos en el anillo (por ejemplo furanilo, imidazolilo, piridilo, tiazolilo, pirazolilo, pirimidilo, pirrolilo, tienilo o triazolilo) en cada caso opcionalmente sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, ciano o nitro, o
 - A y D juntos representan preferentemente alcanodiílo C₃-C₆ o alquenodiílo C₃-C₆ en cada caso opcionalmente sustituido, en el que un grupo metileno se reemplaza opcionalmente por un grupo carbonilo, oxígeno o azufre, y
 - en el que los posibles sustituyentes en cada caso son:

halógeno, hidroxilo, mercapto o alquilo C_1 - C_{10} , alcoxi C_1 - C_6 , alquiltio C_1 - C_6 , cicloalquilo C_3 - C_7 , fenilo o benciloxi en cada caso opcionalmente sustituido con halógeno, u otro resto alcanodiílo C_3 - C_6 , resto alquenodiílo C_3 - C_6 o un resto butadienilo, que está opcionalmente sustituido con alquilo C_1 - C_6 o en el que dos sustituyentes adyacentes con los átomos de carbono a los que están unidos forman opcionalmente otro ciclo saturado o insaturado que tiene 5 o 6 átomos en el anillo (en el caso del compuesto (I-1), A y D junto con los átomos a los que están unidos representan entonces, por ejemplo, los grupos AD-1 a AD-10

mostrados más adelante), que pueden contener oxígeno o azufre, o en el que uno de los siguientes grupos

0

5

$$\begin{array}{c}
0 & \stackrel{0}{\longrightarrow} R^{19a} \\
0 & \stackrel{R}{\longrightarrow} R^{20a}
\end{array}$$

está opcionalmente presente, o

A y Q¹ junto con los átomos de carbono a los que están unidos representan preferentemente alcanodiílo C₃-C₆ o alquenodiílo C₄-C₆ en cada caso opcionalmente mono- o disustituido de forma idéntica o diferente con halógeno, hidroxilo, con alquilo C₁-C₁₀, alquenilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₆, alquiltio C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₇ en cada caso opcionalmente de mono- a trisustituido de forma idéntica o diferente con halógeno, o con benciloxi o fenilo en cada caso opcionalmente de mono- a trisustituido de forma idéntica o diferente con halógeno, alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆, que también contiene opcionalmente uno de los siguientes grupos:

o está enlazado mediante un grupo alcanodiílo C₁-C₂ o con un átomo de oxígeno, o

B y Q² juntos representan preferentemente alcanodiílo C₁-C₃ opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₂, que puede estar opcionalmente interrumpido con oxígeno, o

D y Q¹ juntos representan preferentemente alcanodiílo C₃-C₆ opcionalmente mono- o disustituido de forma idéntica o diferente con alguilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, o

representa preferentemente hidrógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆-alquilo C₁-C₂, cicloalquilo C₃-C₈ opcionalmente sustituido con flúor, cloro, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₂ o alcoxi C₁-C₄, en el que un grupo metileno se reemplaza opcionalmente por oxígeno o azufre, o fenilo opcionalmente sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₂, haloalcoxi C₁-C₂, ciano o nitro.

Q², Q⁴, Q⁵ y Q⁶ independientemente entre sí representan preferentemente hidrógeno o alquilo C₁-C₄,

Q³ representa preferentemente hidrógeno, alquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , alquiltio C_1 - C_1 , alquiltio C_1 - C_2 , alquilti

 Q^1 y Q^2 con el átomo de carbono al que están unidos representan preferentemente un anillo C_3 - C_7 opcionalmente sustituido con alquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 o haloalquilo C_1 - C_2 , en el que un miembro del anillo se reemplaza opcionalmente por oxígeno o azufre,

20 Q^3 y Q^4 junto con el átomo de carbono al que están unidos representan preferentemente un anillo C_3 - C_7 saturado o insaturado opcionalmente sustituido con alquilo C_1 - C_4 , alcoxi C_1 - C_4 o haloalquilo C_1 - C_2 , en el que uno o dos miembros del anillo se reemplazan opcionalmente por oxígeno o azufre,

A y Q^3 junto con los átomos de carbono a los que están unidos representan preferentemente un anillo C_3 - C_7 saturado o insaturado, opcionalmente sustituido con alquilo C_1 - C_4 , alcoxi C_1 - C_4 o haloalquilo C_1 - C_2 , en el que uno o dos miembros del anillo se reemplazan opcionalmente por oxígeno o azufre,

A y Q⁵ junto con los átomos de carbono a los que están unidos representan preferentemente un anillo C₃-C₇ saturado o insaturado, opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o haloalquilo C₁-C₂, en el que un miembro del anillo se reemplaza opcionalmente por oxígeno o azufre,

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

E(f)o

5

10

15

25

30

35

40

45

 R^1

 Q^1

$$N_{R^7}$$
 (g),

en particular representa (a), (b), (c) O (g) en las que

E representa un equivalente de ión metálico o un ión amonio,

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

representa preferentemente alquilo C_1 - C_{20} , alquenilo C_2 - C_{20} , alcoxi C_1 - C_8 -alquilo C_1 - C_8 , alquiltio C_1 - C_8 -alquilo C_1 - C_8 , poli-alcoxi C_1 - C_8 -alquilo C_1 - C_8 en cada caso opcionalmente sustituido con halógeno o cicloalquilo C_3 - C_8 opcionalmente sustituido con halógeno, alquilo C_1 - C_6 o alcoxi C_1 - C_6 , en el que uno o más (preferentemente no más de dos) miembros del anillo no directamente adyacentes se reemplazan opcionalmente por oxígeno y/o azufre,

representa fenilo opcionalmente sustituido con halógeno, ciano, nitro, alquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_6 , haloalcoxi C_1 - C_6 , alquiltio C_1 - C_6 o alquil C_1 - C_6 -sulfonilo,

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

ES 2 632 567 T3

5		ejemplo pirazolilo, tiazolilo, piridilo, pirimidilo, furanilo o tienilo), representa fenoxi-alquilo C_1 - C_6 opcionalmente sustituido con halógeno o alquilo C_1 - C_6 , o representa hetariloxi-alquilo C_1 - C_6 de 5 o 6 miembros (por ejemplo piridiloxi-alquilo C_1 - C_6 , pirimidiloxi-alquilo C_1 - C_6 o tiazoliloxi-alquilo C_1 - C_6) opcionalmente sustituido con halógeno, amino o alquilo C_1 - C_6 ,	
10	R ²	representa preferentemente alquilo C_1 - C_{20} , alquenilo C_2 - C_{20} , alcoxi C_1 - C_8 -alquilo C_2 - C_8 , poli-alcoxi C_1 - C_8 -alquilo C_2 - C_8 en cada caso opcionalmente sustituido con halógeno representa cicloalquilo C_3 - C_8 opcionalmente sustituido con halógeno, alquilo C_1 - C_6 o alcoxi C_1 - C_6 o representa fenilo o bencilo en cada caso opcionalmente sustituido con halógeno, ciano, nitro, alquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_6 o haloalcoxi C_1 - C_6 ,	
	R ³	representa preferentemente alquilo C_1 - C_8 opcionalmente sustituido con halógeno o representa fenilo o bencilo en cada caso opcionalmente sustituido con halógeno, alquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_4 , haloalcoxi C_1 - C_4 , ciano o nitro,	
15	R ⁴ y R ⁵	independientemente entre sí representan preferentemente alquilo C_1 - C_8 , alcoxi C_1 - C_8 , alquil C_1 - C_8 -amino, di-(alquil C_1 - C_8)amino, alquiltio C_1 - C_8 , alqueniltio C_2 - C_8 , cicloalquiltio C_3 - C_7 en cada caso opcionalmente sustituido con halógeno o representan fenilo, fenoxi o feniltio en cada caso opcionalmente sustituido con halógeno, nitro, ciano, alcoxi C_1 - C_4 , haloalcoxi C_1 - C_4 , alquiltio C_1 - C_4 , o haloalquilto C_1 - C_4 , alquilto C_1 - C_4 , o haloalquilto C_1 - C_4 ,	
20 25	R ⁶ y R ⁷	independientemente entre sí representan preferentemente hidrógeno, representan alquilo C_1 - C_8 , cicloalquilo C_3 - C_8 , alcoxi C_1 - C_8 , alquenilo C_3 - C_8 , alcoxi C_1 - C_8 -alquilo C_1 - C_8 en cada caso opcionalmente sustituido con halógeno, representan fenilo opcionalmente sustituido con halógeno, haloalquilo C_1 - C_8 , alquilo C_1 - C_8 o alcoxi C_1 - C_8 , bencilo opcionalmente sustituido con halógeno, alquilo C_1 - C_8 , haloalquilo C_1 - C_8 o alcoxi C_1 - C_8 , o juntos representan un radical alquileno C_3 - C_6 opcionalmente sustituido con alquilo C_1 - C_4 , en el que un átomo de carbono se reemplaza opcionalmente por oxígeno o azufre,	
30	R ¹³	representa preferentemente hidrógeno, representa alquilo C_1 - C_8 o alcoxi C_1 - C_8 (solo en el caso del grupo C = N - R^{13}) en cada caso opcionalmente sustituido con halógeno, representa cicloalquilo C_3 - C_8 opcionalmente sustituido con halógeno, alquilo C_1 - C_4 o alcoxi C_1 - C_4 , en el que un grupo metileno se reemplaza opcionalmente por oxígeno o azufre, o representa fenilo, fenil-alquilo C_1 - C_4 , hetarilalquilo C_1 - C_4 , o, solo en el caso del grupo C = N - R^{13} , fenil-alcoxi C_1 - C_4 o hetaril-alcoxi C_1 - C_4 en cada caso opcionalmente sustituido con halógeno, alquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_4 , haloalcoxi C_1 - C_4 , nitro o ciano,	
	R ^{14a}	representa preferentemente hidrógeno o alquilo C ₁ -C ₈ o	
35	R^{13} y R^{14a}	juntos representan preferentemente alcanodiílo C_4 - C_6 opcionalmente sustituido con alquilo C_1 - C_4 , que puede estar opcionalmente interrumpido con oxígeno o azufre,	
	R^{15a} y R^{16a}	son iguales o diferentes y representan preferentemente alquilo $C_1\text{-}C_6$ o	
40	R ^{15a} y R ^{16a}	juntos representan preferentemente un radical alcanodiílo C_2 - C_4 o un radical alcanodiílo C_4 que está opcionalmente sustituido con alquilo C_1 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_6 o con fenilo opcionalmente sustituido con halógeno, alquilo C_1 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_4 , alcoxi C_1 - C_6 , haloalcoxi C_1 - C_4 , nitro o ciano,	
	R ^{17a} y R ^{18a}	independientemente entre sí representan preferentemente hidrógeno, representan alquilo C_1 - C_8 opcionalmente sustituido con halógeno o representan fenilo opcionalmente sustituido con halógeno, alquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_4 , haloalcoxi C_1 - C_4 , nitro o ciano o	
45	R ^{17a} y R ^{18a}	junto con el átomo de carbono al que están unidos representan preferentemente un grupo carbonilo o representan cicloalquilo C_5 - C_7 opcionalmente sustituido con halógeno, alquilo C_1 - C_4 o alcoxi C_1 - C_4 , en el que un grupo metileno se reemplaza opcionalmente por oxígeno o azufre,	
	R ^{19a} y R ^{20a}	independientemente entre sí representan preferentemente alquilo C_1 - C_{10} , alquenilo C_2 - C_{10} , alcoxi C_1 - C_{10} , alquelil C_1 - C_{10} -amino, alquelil C_3 - C_{10} -amino, di-(alquelil C_1 - C_{10})amino o di-(alquelil C_3 - C_{10})amino.	
50	En las definiciones de radical citadas como preferentes, el halógeno representa flúor, cloro, bromo y yodo especialmente representa flúor, cloro y bromo.		

W

Χ

haloalquilo C₁-C₂ o haloalcoxi C₁-C₂,

representa de manera especialmente preferente hidrógeno, flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄,

representa de manera especialmente preferente cloro, bromo, yodo, alquilo C₁-C₄, alquenilo C₂-C₄, alquinilo

C2-C4, alcoxi C1-C4, haloalquilo C1-C2, haloalcoxi C1-C2 o ciano,

- Y representa de manera especialmente preferente hidrógeno, metilo, etilo, flúor, cloro, bromo, yodo, metoxi o etoxi,
- Z representa de manera especialmente preferente el grupo

$$\int_{J^3}^{2} O$$

en el que J^1 y J^2 en cada caso independientemente entre sí representan de manera especialmente preferente hidrógeno, flúor o cloro, y J^3 representa flúor, cloro, triclorometilo, difluorometilo, difluorometilo, diclorofluorometilo o trifluorometilo,

CKE representa de manera especialmente preferente uno de los grupos

$$\begin{array}{cccc}
A & O & G \\
& & & & \\
& & & & \\
D & & & & \\
\end{array}$$
(8)

$$\begin{array}{c}
A \\
B \\
Q^1 \\
Q^2
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
G \\
O \\
O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
(10), \\
O
\end{array}$$

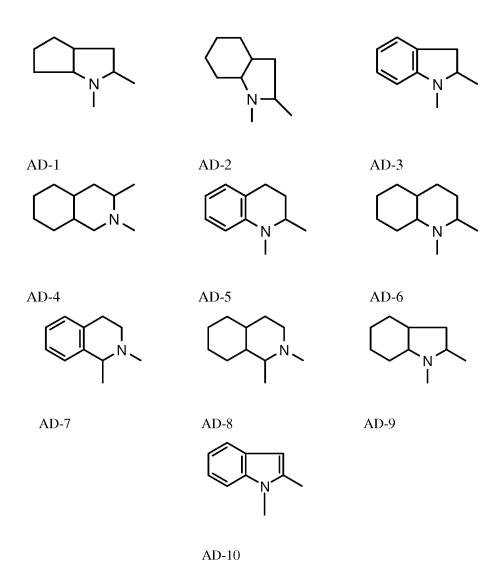
0

5

U representa de manera especialmente preferente -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -O- o

15

- A representa de manera especialmente preferente hidrógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₂ en cada caso opcionalmente de mono- a tri-sustituido con flúor o cloro, cicloalquilo C₃-C₆ opcionalmente de mono- a di-sustituido con alquilo C₁-C₂ o alcoxi C₁-C₂ y opcionalmente interrumpido con un átomo de oxígeno o (aunque no en el caso de los compuestos de las fórmulas (I-3), (I-4), (I-6), (I-7), (I-9), (I-10) y (I-11)) fenilo, piridilo o bencilo en cada caso opcionalmente de mono- a di-sustituido con flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₂, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₂, ciano o nitro,
- 10 B representa de manera especialmente preferente hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₂-alquilo C₁-C₂ o
 - A, B y el átomo de carbono al que están unidos representan de manera especialmente preferente cicloalquilo C₃-C₇ saturado o insaturado en el que un miembro del anillo se reemplaza opcionalmente por nitrógeno, oxígeno o azufre y que está opcionalmente de mono- a di-sustituido con alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₂, trifluorometilo, alcoxi C₁-C₆, alqueniloxi C₃-C₆, trifluoroetoxi, alcoxi C₁-C₃-alcoxi C₁-C₃ o cicloalquil C₃-C₆-metoxi, en el que los radicales mencionados anteriormente son también posibles sustituyentes de N, con la condición de que Q³ en ese caso represente de manera especialmente preferentemente hidrógeno o metilo, o
- A, B y el átomo de carbono al que están unidos representan de manera especialmente preferente cicloalquilo C₅C₆ que está sustituido con un grupo alquilendiílo opcionalmente sustituido con metilo o etilo que
 opcionalmente contiene uno o dos átomos de oxígeno o azufre no directamente adyacentes o con un grupo
 alquilendioxi o con un grupo alquilenditiol, que forma, con el átomo de carbono al que está unido, otro anillo
 de cinco o seis miembros, con la condición de que Q³ en ese caso represente de manera especialmente
 preferente hidrógeno o metilo, o
- A, B y el átomo de carbono al que están unidos representan de manera especialmente preferente cicloalquilo C₃-C₆ o cicloalquenilo C₅-C₆, en el que dos sustituyentes junto con los átomos de carbono a los que están unidos representan alcanodiílo C₂-C₄, alquenodiílo C₂-C₄ o butadienodiílo en cada caso opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₂ o alcoxi C₁-C₂, con la condición de que Q³ en ese caso represente de manera especialmente preferente hidrógeno o metilo,
- prepresenta de manera especialmente preferente hidrógeno, representa alquilo C_1 - C_6 , alquenilo C_3 - C_6 , alcoxi C_1 - C_4 -alquilo C_1 - C_3 en cada caso opcionalmente de mono- a tri-sustituido con flúor, representa cicloalquilo C_3 - C_6 opcionalmente de mono- a di-sustituido con alquilo C_1 - C_4 , alcoxi C_1 - C_4 o haloalquilo C_1 - C_2 , en el que un grupo metileno se reemplaza opcionalmente por oxígeno o (solo en el caso de los compuestos de las fórmulas (I-4)) representa fenilo o piridilo en cada caso opcionalmente de mono- a di-sustituido con flúor, cloro, bromo, alquilo C_1 - C_4 , haloalquilo C_1 - C_4 , alcoxi C_1 - C_4 o haloalcoxi C_1 - C_4 , o
- 35 A y D juntos representan de manera especialmente preferente alcanodiílo C_3 - C_5 opcionalmente de mono- a disustituido, en el que un grupo metileno puede estar reemplazado por un grupo carbonilo (aunque no en el caso de los compuestos de fórmula (I-11)), oxígeno o azufre, en el que los posibles sustituyentes son alquilo C_1 - C_2 o alcoxi C_1 - C_2 , o
- A y D (en el caso de los compuestos de fórmula (I-1)) junto con los átomos a los que están unidos representan uno de los grupos AD-1 a AD-10:



5 o

10

A y D juntos representan de manera especialmente preferente alcanodiílo C_3 - C_5 que está opcionalmente sustituido con un grupo alquilendioxi opcionalmente de mono- a tetra-sustituido con alquilo C_1 - C_4 o alcoxi C_1 - C_3 -alquilo C_1 - C_2 que contiene dos átomos de oxígeno no directamente adyacentes, formándose otro anillo de 5 o 6 miembros, o

A y Q¹ juntos representan de manera especialmente preferente alcanodiílo C₃-C₄ que está opcionalmente mono- o disustituido de forma idéntica o diferente con alquilo C₁-C₂ o alcoxi C₁-C₂, que opcionalmente contiene el siguiente grupo:

	en el que	
	$R^{15a} y R^{16a}$	de manera igual o diferente representan de manera especialmente preferente metilo o etilo, o
15	R ^{15a} y R ^{16a}	juntos representan de manera especialmente preferente un radical alcanodiílo C_2 - C_4 o alquenodiílo C_4 que está opcionalmente sustituido con metilo o etilo, o
	B y Q ²	juntos representan de manera especialmente preferente -CH $_2$ -, -CH $_2$ -CH $_2$ -, -CH $_2$ -CH $_2$ - o -CH $_2$ -O-CH $_2$ -, o
	D y Q ¹	juntos representan de manera especialmente preferente alcanodiílo C ₃ -C ₄ , o
20	Q ¹	representa de manera especialmente preferente hidrógeno, alquilo C_1 - C_4 , alcoxi C_1 - C_4 -alquilo C_1 - C_2 , o cicloalquilo C_3 - C_6 opcionalmente sustituido con metilo o metoxi, en el que un grupo metileno se reemplaza opcionalmente por oxígeno,

Q² representa de manera especialmente preferente hidrógeno, metilo o etilo,

Q⁴, Q⁵ y Q⁶ independientemente entre sí representan de manera especialmente preferente hidrógeno o alquilo

C₁-C₃.

 C_{1} - C_{3} , Q^{3} representa de manera especialmente preferente hidrógeno, alquilo C_{1} - C_{4} , alcoxi C_{1} - C_{4} , o

representa cicloalquilo C₃-C₆ opcionalmente de mono- a di-sustituido con metilo o metoxi

opcionalmente interrumpido con un átomo de oxígeno, o

5

10

15

25

30

35

 R^1

 $A y Q^3$

Q¹ y Q² con el carbono al que están unidos representan de manera especialmente preferente cicloalquilo C₃-C₆ opcionalmente sustituido con metilo o metoxi, en el que un grupo metileno se reemplaza opcionalmente por oxígeno, con la condición de que A y B en ese caso representen de manera especialmente preferente independientemente entre sí hidrógeno o metilo, o

 Q^3 y Q^4 junto con el carbono al que están unidos representan de manera especialmente preferente un anillo C_5 - C_6 saturado opcionalmente sustituido con alquilo C_1 - C_2 o alcoxi C_1 - C_2 , en el que uno o dos miembros del anillo se reemplazan opcionalmente por oxígeno o azufre, con la condición de

que A en ese caso represente de manera especialmente preferente hidrógeno o metilo, o

junto con el carbono al que están unidos representan de manera especialmente preferente un anillo C_5 - C_6 saturado opcionalmente sustituido con alquilo C_1 - C_2 o alcoxi C_1 - C_2 , en el que un miembro del anillo se reemplaza opcionalmente por oxígeno o azufre, con la condición de que B, Q^4 , Q^5 y Q^6 en ese caso representen de manera especialmente preferente independientemente

entre sí hidrógeno o metilo, o

20 A y Q⁵ junto con los átomos de carbono a los que están unidos representan de manera especialmente preferente un anillo C₅-C₆ saturado o insaturado opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₂ o

alcoxi C_1 - C_2 , con la condición de que B, Q^3 , Q^4 y Q^6 en ese caso representen de manera especialmente independientemente entre sí hidrógeno o metilo,

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

 R^{1} (b), R^{2} (c), SO_{2} R^{3} (d), R^{4} R^{5} (e),

E (f) o

 $\sum_{L} N \stackrel{R^6}{\underset{R^7}{\triangleright}} (g)$

en particular para (a), (b) o (c), en las que

E representa un equivalente de ión metálico o un ión amonio,

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

representa de manera especialmente preferente alquilo C_1 - C_8 , alquenilo C_2 - C_8 , alcoxi C_1 - C_4 -alquilo C_1 - C_2 , alquil C_1 - C_4 -tio-alquilo C_1 - C_2 en cada caso opcionalmente de mono- a tri-sustituido con flúor o cloro o cicloalquilo C_3 - C_6 opcionalmente de mono- a di-sustituido con flúor, cloro, alquilo C_1 - C_2 o alcoxi C_1 - C_2 , en el que uno o dos miembros del anillo no directamente adyacentes se reemplazan opcionalmente por oxígeno,

representa fenilo opcionalmente de mono- a di-sustituido con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, alquilo C_1 - C_4 , alcoxi C_1 - C_4 , haloalquilo C_1 - C_2 o haloalcoxi C_1 - C_2 ,

40 R² representa de manera especialmente preferente alquilo C₁-C₈, alquenilo C₂-C₈ o alcoxi C₁-C₄-

alquilo C_2 - C_4 en cada caso opcionalmente de mono- a tri-sustituido con flúor, representa cicloalquilo C_3 - C_6 opcionalmente mono-sustituido con alquilo C_1 - C_2 o alcoxi C_1 - C_2 o representa fenilo o bencilo en cada caso opcionalmente de mono- a di-sustituido con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, alquilo C_1 - C_4 , alcoxi C_1 - C_3 , trifluorometilo o trifluorometoxi,

- 5 R^3 representa de manera especialmente preferente alquilo C_1 - C_6 opcionalmente de mono- a trisustituido con flúor o representa fenilo opcionalmente mono-sustituido con flúor, cloro, bromo, alquilo C_1 - C_4 , alcoxi C_1 - C_4 , trifluorometilo, trifluorometoxi, ciano o nitro,
- representa de manera especialmente preferente alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, alquil C₁-C₆ amino, di-(alquil C₁-C₆)amino, alquiltio C₁-C₆, alqueniltio C₃-C₄, cicloalquiltio C₃-C₆, o representa fenilo, fenoxi o feniltio en cada caso opcionalmente mono-sustituido con flúor, cloro, bromo, nitro, ciano, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquiltio C₁-C₃, haloalquiltio C₁-C₃, alquilo C₁-C₃ o trifluorometilo,
 - R⁵ representa de manera especialmente preferente alcoxi C₁-C₆ o alquiltio C₁-C₆,
 - R6 representa de manera especialmente preferente hidrógeno, alquilo C_1 - C_6 , cicloalquilo C_3 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , alquenilo C_3 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 -alquilo C_1 - C_4 , representa fenilo opcionalmente mono-sustituido con flúor, cloro, bromo, trifluorometilo, alquilo C_1 - C_4 o alcoxi C_1 - C_4 , representa bencilo opcionalmente mono-sustituido con flúor, cloro, bromo, alquilo C_1 - C_4 , trifluorometilo o alcoxi C_1 - C_4 ,
 - R^7 representa de manera especialmente preferente alquilo C_1 - C_6 , alquenilo C_3 - C_6 o alcoxi C_1 - C_6 -alquilo C_1 - C_4 ,
 - R⁶ y R⁷ juntos representan de manera especialmente preferente un radical alquileno C₄-C₅ opcionalmente sustituido con metilo o etilo, en el que un grupo metileno se reemplaza opcionalmente por oxígeno o azufre.

En las definiciones de radicales citadas como especialmente preferentes, halógeno representa flúor, cloro y bromo, especialmente representa flúor y cloro.

- W representa de manera muy especialmente preferente hidrógeno, cloro, metilo o etilo,
- 25 X representa de manera muy especialmente preferente cloro, metilo, etilo, metoxi o etoxi,
 - Y representa de manera muy especialmente preferente hidrógeno, metilo o cloro,
 - Z representa de manera muy especialmente preferente el grupo

15

20

$$\int_{J^{1}}^{2} O$$

en el que J¹ y J² en cada caso independientemente entre sí representan de manera muy especialmente preferente 30 hidrógeno o flúor y J³ representa flúor, cloro o trifluorometilo,

CKE representa de manera muy especialmente preferente uno de los grupos

0

O G B O N O

5

U representa de manera muy especialmente preferente -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -O- o

10

- A representa de manera muy especialmente preferente hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₂-alquilo C₁-C₂ en cada caso opcionalmente de mono- a tri-sustituido con flúor, representa ciclopropilo, ciclopentilo o ciclohexilo, y en el caso de los compuestos de fórmula (I-5) representa fenilo opcionalmente de mono- a disustituido con flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, metoxi, etoxi, trifluorometilo, trifluorometoxi, ciano o nitro,
- B representa de manera muy especialmente preferente hidrógeno, metilo o etilo, o

15

A, B y el átomo de carbono al que están unidos representan de manera muy especialmente preferente cicloalquilo C₅-C₆ saturado, en el que un miembro del anillo se reemplaza opcionalmente por nitrógeno, oxígeno o azufre y que está opcionalmente mono- o di-sustituido con metilo, etilo, metoximetilo, etoximetilo, metoxietilo, etoxietilo, trifluorometilo, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, metoxietoxi, etoxietoxi, aliloxi, trifluoroetoxi o ciclopropilmetoxi, en el que los radicales mencionados anteriormente son también posibles sustituyentes de N, con la condición de que Q³ en ese caso represente de manera muy especialmente preferente hidrógeno, o

20

A, B y el átomo de carbono al que están unidos representan de manera muy especialmente preferente cicloalquilo C₆ que está opcionalmente sustituido con un grupo alquilidenodiílo opcionalmente interrumpido con un átomo de oxígeno o con un grupo alquilendioxi que opcionalmente contiene dos átomos de oxígeno no directamente adyacentes, formándose otro anillo de 5 o 6 miembros (que puede estar mono- o disustituido con metilo), con la condición de que Q³ en ese caso represente de manera muy especialmente

preferente hidrógeno, o

A, B y el átomo de carbono al que están unidos representan de manera muy especialmente preferente cicloalquilo C₅-C₆ o cicloalquenilo C₅-C₆, en el que dos sustituyentes junto con los átomos de carbono a los que están unidos son alcanodiílo C2-C4 o alquenodiílo C2-C4 o butadienodiílo, con la condición de que Q3 en ese caso represente de manera muy especialmente preferente hidrógeno,

D representa de manera muy especialmente preferente hidrógeno, representa alquilo C₁-C₄, alquenilo C₃-C₄, alcoxi C₁-C₄-alguilo C₁-C₃ en cada caso opcionalmente de mono- a tri-sustituido con flúor, representa ciclopropilo, ciclopentilo o ciclohexilo, o (en el caso de los compuestos de fórmulas (I-4)) representa fenilo o piridilo en cada caso opcionalmente mono-sustituido con flúor, cloro, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, metoxi, etoxi o trifluorometilo,

0

5

10

15

20

30

35

40

juntos representan de manera muy especialmente preferente alcanodiílo C3-C5 opcionalmente mono-AyD sustituido con metilo o metoxi, en el que un átomo de carbono se reemplaza opcionalmente por un grupo carbonilo (aunque no en el caso del compuesto de fórmula (I-11)), oxígeno o azufre, o representa el grupo AD-1, o

A y D juntos representan de manera muy especialmente preferente alcanodiílo C3-C5 que está opcionalmente sustituido con un grupo alquilendioxi opcionalmente de mono- a di-sustituido con alquilo C1-C2 que contiene dos átomos de oxígeno no directamente adyacentes, formándose otro anillo de 5 miembros, o

juntos representan de manera muy especialmente preferente alcanodiílo C3-C4 opcionalmente mono- o disustituido con metilo o metoxi, que opcionalmente contiene el siguiente grupo:

en el que R^{15a} y R^{16a} juntos representan de manera muy especialmente preferente un radical alcanodiílo C₂-C₄ o alquenodiílo C4, o

B y Q² juntos representan de manera muy especialmente preferente -CH₂-CH₂- o -CH₂-O-CH₂-, o

25 D y Q¹ juntos representan de manera muy especialmente preferente alcanodiílo C3-C4, o

 Q^1 representa de manera muy especialmente preferente hidrógeno, metilo, etilo, propilo, iso-propilo, ciclopropilo, ciclopentilo o ciclohexilo,

 Q^2 representa de manera muy especialmente preferente hidrógeno, metilo o etilo,

 Q^4 , Q^5 y Q^6 independientemente entre sí representan de manera muy especialmente preferente hidrógeno o

 Q^3 representa de manera muy especialmente preferente hidrógeno, metilo, etilo, propilo, metoxi o etoxi, o representa cicloalquilo C₃-C₆ opcionalmente mono-sustituido con metilo o metoxi

opcionalmente interrumpido con un átomo de oxígeno, o

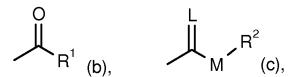
 $Q^1 y Q^2$ con el átomo de carbono al que están unidos representan de manera muy especialmente preferente cicloalquilo C5-C6 opcionalmente sustituido con metilo o metoxi, en el que un grupo metileno se reemplaza opcionalmente por oxígeno, con la condición de que A y B representen

hidrógeno, o

 $Q^3 y Q^4$ junto con el carbono al que están unidos representan de manera muy especialmente preferente un anillo C5-C6 saturado opcionalmente mono-sustituido con metilo o metoxi opcionalmente interrumpido con un átomo de oxígeno, con la condición de que A, B, Q5 y Q6 en ese caso

representen de manera muy especialmente preferente hidrógeno,

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



-SO₂-R³ (d) o E (f), en los que

- L representa oxígeno o azufre,
- M representa oxígeno o azufre y
- E representa un equivalente de ión metálico o un ión amonio,
- R¹ representa de manera muy especialmente preferente alquilo C_1 - C_6 , alquenilo C_2 - C_6 , alcoxi C_1 - C_2 -alquilo C_1 , alquil C_1 - C_2 tio-alquilo C_1 en cada caso opcionalmente mono-sustituido con cloro, o ciclopropilo o ciclohexilo en cada caso opcionalmente mono-sustituido con flúor, cloro, metilo o metoxi, representa fenilo opcionalmente mono-sustituido con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, metoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi,
- R^2 representa de manera muy especialmente preferente alquilo C_1 - C_8 , alquenilo C_2 - C_6 o alcoxi alquilo C_1 - C_4 C_2 - C_3 , fenilo o bencilo en cada caso opcionalmente mono-sustituido con flúor,
 - R³ representa de manera muy especialmente preferente alguilo C₁-C₈,
 - W representa en particular preferentemente hidrógeno, metilo o etilo,
 - X representa en particular preferentemente cloro, metilo o etilo,
 - Y representa en particular preferentemente hidrógeno.
- 15 Z representa en particular preferentemente OCH₂-CF₃ en la posición 3,
 - Z representa en particular preferentemente también OCH₂-CF₃ en la posición 4,
 - Z representa en particular preferentemente también OCH₂-CF₃ en la posición 5,
 - CKE representa en particular preferentemente uno de los grupos

20

30

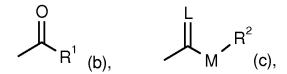
- A representa en particular preferentemente metilo o etilo,
- B representa en particular preferentemente hidrógeno o metilo,
- A, B y el átomo de carbono al que están unidos representan en particular preferentemente cicloalquilo C₅-C₆ saturado en el que un miembro del anillo se reemplaza opcionalmente por oxígeno y que está opcionalmente mono- o di-sustituido con metilo, etilo, metoximetilo, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, trifluoroetoxi, o
 - A, B y el átomo de carbono al que están unidos representan en particular preferentemente cicloalquilo C_6 que está opcionalmente sustituido con un grupo alquilendioxi que contiene dos átomos de oxígeno no directamente adyacentes, formándose otro anillo de 5 o 6 miembros que puede estar mono- o di-sustituido con metilo,
 - D representa en particular preferentemente hidrógeno, o
 - A y D juntos representan en particular preferentemente alcanodiílo C₃-C₅, en el que un átomo de carbono se reemplaza opcionalmente por oxígeno, o
- A y D juntos representan en particular preferentemente alcanodiílo C₃-C₅ que está opcionalmente sustituido con un grupo alquilendioxi opcionalmente de mono- a di-sustituido con metilo que opcionalmente contiene dos átomos de

oxígeno no directamente adyacentes, formándose otro anillo de 5 miembros (con énfasis, A y D juntos representan alcanodiílo C_3 - C_5 que está opcionalmente sustituido con un grupo alquilendioxi que contiene dos átomos de oxígeno no directamente adyacentes, formándose otro anillo de 5 miembros), o

A y Q¹ juntos representan en particular preferentemente alcanodiílo C₃-C₄,

5 Q² representa en particular preferentemente hidrógeno,

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



en los que

15

L representa oxígeno,

10 M representa oxígeno,

R¹ representa en particular preferentemente alguilo C₁-C₆,

R² representa en particular preferentemente alguilo C₁-C₆.

Las definiciones de radicales e ilustraciones generalizadas o indicadas anteriormente en intervalos preferentes pueden combinarse según se desee entre sí, es decir, incluyendo entre los intervalos particulares y los intervalos preferentes. Se aplican correspondientemente a los productos finales, y a los precursores y productos intermedios.

Se prefieren de acuerdo con la invención los compuestos de fórmula (I), en los que hay una combinación de las definiciones indicadas anteriormente como preferentes (preferentemente).

Se prefieren especialmente de acuerdo con la invención los compuestos de fórmula (I), en los que hay una combinación de las definiciones indicadas anteriormente como especialmente preferentes.

20 Se prefieren muy especialmente de acuerdo con la invención los compuestos de fórmula (I), en los que hay una combinación de las definiciones indicadas anteriormente como muy especialmente preferentes.

Se prefieren en particular de acuerdo con la invención los compuestos de fórmula (I), en los que hay una combinación de las definiciones indicadas anteriormente como en particular preferentes.

Se da énfasis a los compuestos de fórmula (I) en los que G representa hidrógeno.

Los radicales hidrocarburo saturados o insaturados tales como alquilo, alcanodiílo o alquenilo, también junto con heteroátomos, por ejemplo en alcoxi, siempre y cuando sea posible, pueden ser en cada caso de cadena lineal o ramificados.

Los radicales opcionalmente sustituidos, a menos que se indique otra cosa, pueden estar sustituidos una vez o más de una vez, pudiendo ser los sustituyentes en el caso de las polisustituciones iguales o diferentes.

30 Aparte de los compuestos citados en los ejemplos, debería hacerse una mención específica a los siguientes compuestos con Z = OCH₂-CF₃:

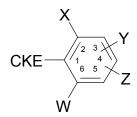


Tabla 1

X	W	Y	Z
CH ₃	Н	Н	4
CH ₃	Н	Н	5
Cl	Н	Н	4
CI	Н	Н	5
OCH ₃	Н	Н	4
OCH ₃	Н	Н	5
C ₂ H ₅	Н	Н	4
C ₂ H ₅	Н	Н	5
CH ₃	CH ₃	Н	4
CH ₃	CH ₃	Н	5
C ₂ H ₅	CH ₃	Н	4
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Н	4
CH ₃	CI	Н	4
C ₂ H ₅	CI	Н	4

Como principios activos de acuerdo con la invención se tienen en cuenta en particular preferentemente compuestos de las combinaciones de radicales para W, X, Y y Z especificadas en la Tabla 1 con las combinaciones de radicales para A, B y D citadas en las Tablas 2a y 2b.

$$CKE = (1)$$

$$D O W$$

$$D O W$$

Tabla 2a

Α	В	D
CH₃	Н	Н
C ₂ H ₅	Н	Н
C ₃ H ₇	Н	Н
i-C ₃ H ₇	Н	Н
C ₄ H ₉	Н	Н
i-C₄H ₉	Н	Н
s-C ₄ H ₉	Н	Н
t-C₄H ₉	Н	Н

Α	В	D
CH ₃	CH ₃	Н
C ₂ H ₅	CH ₃	Н
C ₃ H ₇	CH ₃	Н
i-C ₃ H ₇	CH ₃	Н
C ₄ H ₉	CH ₃	Н
i-C ₄ H ₉	CH ₃	Н
s-C ₄ H ₉	CH ₃	Н
t-C ₄ H ₉	CH ₃	Н
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Н
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	Н
	CH₃	Н
	CH₃	Н
\frown	CH₃	Н
H ₃ CO-CH ₂ -	CH₃	Н
H ₅ C ₂ O-CH ₂ -	CH ₃	Н
H ₃ CO-(CH ₂) ₂ -	CH ₃	Н
H ₅ C ₂ O-(CH ₂) ₂ -	CH ₃	Н
0	CH₃	Н
0	CH₃	Н
-(CH ₂) ₂ -		Н
-(CH ₂) ₄ -		Н
-(CH ₂) ₅ -		Н
-(CH ₂) ₆ -		Н
-(CH ₂) ₇ -		Н

АВ	D
-(CH ₂) ₂ -N-(CH ₂) ₂ -	Н
O CH ₃	
-(CH ₂) ₂ -N-(CH ₂) ₂ -	Н
OC_2H_5	
-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	Н
-CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -	Н
-(CH ₂) ₂ -S-(CH ₂) ₂ -	Н
-CH ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₃ -	Н
-CH ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	Н
-CH ₂ -CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	Н
-CH ₂ -CHOC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	Н
-CH ₂ -CHOC ₄ H ₉ -(CH ₂) ₂ -	Н
-CH ₂ -CHO(CH ₂) ₂ OCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	Н
-CH ₂ -CH-(CH ₂) ₂ -	Н
-CH ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₃ -	Н
-CH ₂ -CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₃ -	Н
-CH ₂ -CHOC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₃ -	Н
-CH ₂ -CHOC ₄ H ₉ -(CH ₂) ₃ -	Н
-CH ₂ -CHO(CH ₂) ₂ OCH ₃ -(CH ₂) ₃ -	Н
-CH ₂ -CH-(CH ₂) ₃ -	Н
-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	Н
-(CH ₂) ₂ -CHC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	Н
-(CH ₂) ₂ -CHC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	Н
-(CH ₂) ₂ -CHi-C ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	Н
-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	Н
-(CH ₂) ₂ -CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	Н
-(CH ₂) ₂ -CHOC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	Н
-(CH ₂) ₂ -CHO-CH ₂ CF ₃ -(CH ₂) ₂ -	Н

Α	В	D
-(CH ₂) ₂ -C(CH ₃) ₂ -(CH ₂	2)2-	Н
-CH ₂ -(CHCH ₃) ₂ -(CH ₂)	2-	Н
-CH ₂ -CH-	(CH ₂) ₂ – CH –	Н
	CH ₂	
—CH₂-CH— (C	CH - CH ₂ -	Н
— CH ₂ — CH——(CH	CH - (CH ₂) ₂ -	Н
		Н
	\bigcirc	Н
-(CH ₂) ₂	O	Н
-(CH ₂) ₂ >	(CH ₂) ₂ -	Н
-(CH ₂) ₂	-(CH ₂) ₂ - O CH ₃	H
-(CH ₂) ₂	CH ₃	Н
-(CH ₂) ₂	(CH ₂) ₂ -	H

Α	В	D
-(CH ₂) ₂	(CH ₂) ₂ -	Н
9	\ O	
	CH ₃	
-(CH ₂) ₂	(CH ₂) ₂ -	Н
\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \	<	
	ĊH₃	
-(CH ₂) ₂ >	<(CH ₂) ₂ -	Н
Ĭ	Ĭ	
H ₃ C	CH ₃	
-(CH ₂) ₂	(CH ₂) ₂ -	Н
9	0	
H ₃ C	CH ₃	
-CH ₂	(CH ₂) ₃ -	Н
_	1 ₂ OCH ₃	
Н		Н
-CH ₂ — Ċ-		
(C	CH ₂) ₂ OCH ₃	
ا -(CH ₂)_—(H C-(CH ₂) ₂ -	Н
	I 2/2 CH ₂ OCH ₃	
•		Н
-(CH ₂) ₂ —C	-(CH2)2-	
(CH ₂) ₂ OCH ₃	
-CH ₂ —C	-(CH) -	Н
	2OCH ₂ CH ₃	
011	2001120113	

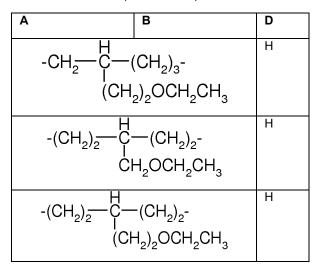


Tabla 2b

Α	D	В
-(CH ₂) ₃ -		Н
-(CH ₂) ₄ -		Н
-CH ₂ -CHCH ₃ -CH ₂ -		Н
-CH ₂ -CH ₂ -CHCH ₃ -		Н
-CH ₂ -CHCH ₃ -CHCH ₃ -		Н
-CH ₂ -CH(OCH ₃)-CH ₂ -		Н
-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -		Н
	O,	Н
-CH2-CH	-CH-CH ₂ -	
-CH ₂ -S-CH ₂ -		Н
-CH ₂ -S-(CH ₂) ₂ -		
-(CH ₂) ₂ -S-CH ₂ -		
— CH ₂ — CH — — CH —		
	(CH ₂) ₃	
Н	CH ₃	Н
Н	C_2H_5	Н
Н	C ₃ H ₇	Н
Н	i-C ₃ H ₇	Н
Н	^	Н

Α	D	В
Н		Н
Н		Н
CH₃	CH₃	Н
CH₃	C ₂ H ₅	Н
CH₃	C ₃ H ₇	Н
CH ₃	i-C ₃ H ₇	Н
CH₃		Н
CH₃		Н
CH₃		Н
C ₂ H ₅	CH₃	Н
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Н
Н	H ₃ CO-(CH ₂) ₂ -	Н
Н	H ₅ C ₂ O-(CH ₂) ₂ -	Н
Н	H ₃ CO-CH ₂ -CH(CH ₃)-	Н
Н	H ₃ CO-CHCH ₃ -CH ₂ -	Н
CH₃	H ₃ CO-(CH ₂) ₂ -	Н
CH ₃	H ₅ C ₂ O-(CH ₂) ₂ -	Н
CH ₃	H ₃ CO-CH ₂ -CH(CH ₃)-	Н
CH₃	H ₃ CO-CHCH ₃ -CH ₂ -	Н

Los principios activos enfatizados son compuestos en particular preferentes con las combinaciones de radicales para W, X, Y y Z especificadas en la Tabla 1 y las combinaciones de radicales especificadas para A, B y D en las Tablas 2a y 2b.

Como principios activos de acuerdo con la invención se tienen en cuenta adicionalmente en particular preferentemente compuestos de combinaciones de radicales para W, X, Y y Z especificadas en la Tabla 1 con las combinaciones de radicales para A y B especificadas en la Tabla 3.

$$CKE = (2)$$

$$A$$

$$B$$

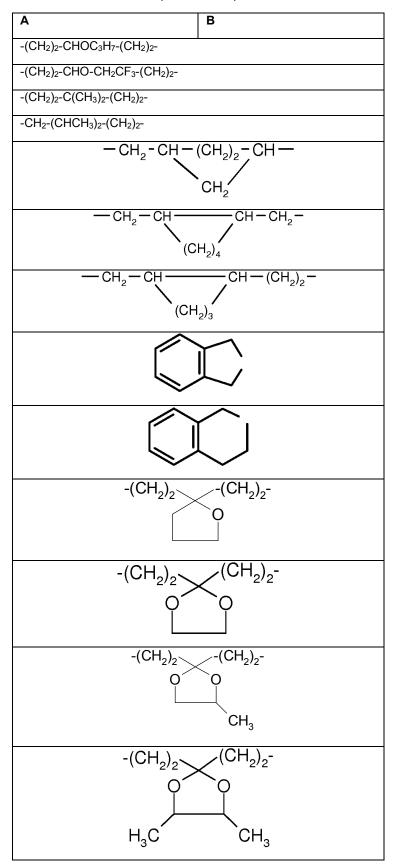
$$O$$

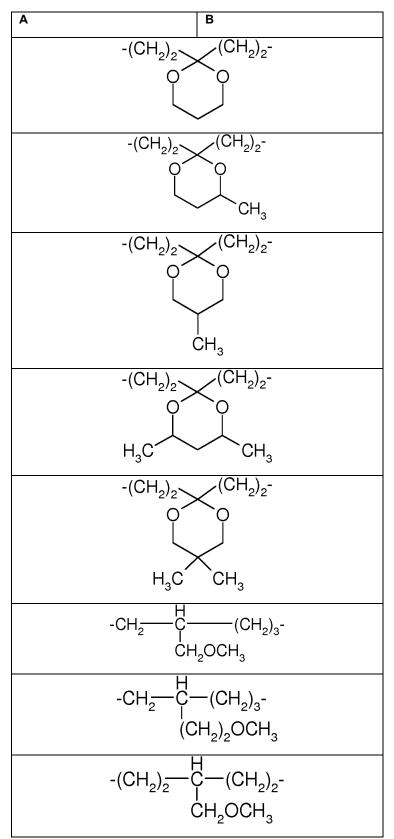
$$W$$

Tabla 3

Α	В
CH₃	Н
C ₂ H ₅	Н
C ₃ H ₇	Н
i-C ₃ H ₇	Н
C ₄ H ₉	Н
i-C ₄ H ₉	Н
s-C ₄ H ₉	Н
t-C₄H ₉	Н
CH₃	CH₃
C ₂ H ₅	CH ₃
C ₃ H ₇	CH ₃
i-C ₃ H ₇	CH₃
C ₄ H ₉	CH₃
i-C ₄ H ₉	CH₃
s-C ₄ H ₉	CH₃
t-C₄H ₉	CH₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇
Δ_	CH₃
	CH₃
	CH₃
H ₃ CO-CH ₂ -	CH₃
H ₅ C ₂ O-CH ₂ -	CH₃
H ₃ CO-(CH ₂) ₂ -	CH₃

Α	В	
H ₅ C ₂ O-(CH ₂) ₂ -	CH₃	
	CH ₃	
0 ,		
	CH₃	
0		
-(CH ₂) ₂ -		
-(CH ₂) ₄ -		
-(CH ₂) ₅ -		
-(CH ₂) ₅ -		
-(CH ₂) ₇ -		
-(CH ₂) ₂ -N		
	O CH ₃	
(CII.) A	1 (011)	
-(CH ₂) ₂ -N		
C	C ₂ H ₅	
-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		
-CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -		
-(CH ₂) ₂ -S-(CH ₂) ₂ -		
-CH ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₃ -		
-CH ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₃ -		
-CH ₂ -CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₃ -		
-CH ₂ -CHOC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₃ -		
-CH ₂ -CHOC₄H ₉ -(CH ₂) ₃ -		
-CH ₂ -CHO(CH ₂) ₂ OCH ₃ -(CH ₂) ₃ -		
-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		
-(CH ₂) ₂ -CHC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -		
-(CH ₂) ₂ -CHC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -		
-(CH ₂) ₂ -CHi-C ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -		
-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		
-(CH ₂) ₂ -CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -		





Los principios activos enfatizados son compuestos en particular preferentes con las combinaciones de radicales para W, X, Y y Z especificadas en la Tabla 1 y las combinaciones de radicales especificadas para A y B en la Tabla 3,

5

10

15

20

25

30

En la bibliografía ya se ha descrito cómo la acción de diversos principios activos puede estimularse mediante la adición de sales de amonio. A este respecto se trata, sin embargo, de sales que actúan como detergentes (por ejemplo, documento WO 95/017817) o sales que tienen sustituyentes alquilo y/o sustituyentes arilo más largos, que tienen una acción permeabilizante o que aumentan la solubilidad del principio activo (por ejemplo, documentos EP-A 0 453 086, EP-A 0 664 081, FR-A 2 600 494, US 4 844 734, US 5 462 912, US 5 538 937, US-A 03/0224939, US-A 05/0009880, US-A 05/0096386). Además, la técnica anterior describe la acción solo para principios activos particulares y/o aplicaciones particulares de los agentes correspondientes. En otros casos, a su vez, se trata de sales de ácidos sulfónicos, donde los propios ácidos tienen una acción paralizante sobre los insectos (documento US 2 842 476). Un aumento de la acción, por ejemplo, mediante sulfato de amonio se describe a modo de ejemplo para los herbicidas glifosato, fosfinotricina y para cetoenoles cíclicos sustituidos con fenilo (documentos US 6 645 914, EP-A2 0 036 106, WO 07/068427). Un aumento correspondiente de la acción en el caso de los insecticidas ya se ha descrito en el documento WO 07/068428.

El uso de sulfato de amonio como coadyuvante de la formulación se ha descrito también para ciertos principios activos y aplicaciones (documento WO 92/16108), aunque su propósito allí es estabilizar la formulación, no aumentar la acción.

Ahora se ha descubierto, igual de sorprendentemente, que la acción de los insecticidas y/o acaricidas y/o herbicidas de la clase de los cetoenoles sustituidos con haloalquilmetilenoxi-fenilo de fórmula (I) puede estimularse significativamente mediante la adición de sales de amonio o sales de fosfonio a la solución de aplicación o mediante la incorporación de estas sales en una formulación que comprende los cetoenoles sustituidos con haloalquilmetilenoxi-fenilo de fórmula (I). Por tanto es objeto de la presente invención el uso de sales de amonio o sales de fosfonio para aumentar la acción de agentes fitosanitarios que comprenden como principio activo cetoenoles sustituidos con haloalquilmetilenoxi-fenilo de fórmula (I) de acción herbicida y/o insecticida y/o acaricida. Son objeto de la invención igualmente agentes que comprenden cetoenoles sustituidos con haloalquilmetilenoxi-fenilo de fórmula (I) de acción herbicida y/o acaricida y/o insecticida y sales de amonio o sales de fosfonio que aumentan la acción, incluyendo no solo principios activos formulados sino también agentes listos para usar (caldos de pulverización). Finalmente es objeto de la invención adicionalmente el uso de estos agentes para controlar plagas de insectos y/o ácaros de arácnidos y/o crecimiento de plantas no deseado.

Los compuestos de fórmula (I) poseen una amplia actividad insecticida y/o acaricida y/o herbicida, aunque en casos específicos la actividad y/o tolerancia de la planta deja algo que desear.

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

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

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

en la que

15

25

35

40

D representa nitrógeno o fósforo,

10 D representa preferentemente nitrógeno.

R²⁶, R²⁷, R²⁸ v R²⁹ independientemente unos de otros representan hidrógeno o en cada caso alguilo C₁-C₈ opcionalmente sustituido o alquileno C1-C8 mono- o poliinsaturado opcionalmente

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

R²⁶, R²⁷, R²⁸ v R²⁹ independientemente unos de otros preferentemente representan hidrógeno o en cada caso alquilo C₁-C₄ opcionalmente sustituido, pudiendo seleccionarse los sustituyentes

entre halógeno, nitro y ciano,

R²⁶, R²⁷, R²⁸ y R²⁹ independientemente unos de otros de manera especialmente preferente representan hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, s-butilo

o t-butilo,

20 R²⁶, R²⁷, R²⁸ v R²⁹ de manera muy especialmente preferente representan hidrógeno,

n representa 1, 2, 3 o 4,

preferentemente representa 1 o 2, n

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

 R^{30} preferentemente representa carbonato ácido, tetraborato, fluoruro, bromuro, yoduro,

> cloruro, monofosfato ácido, difosfato ácido, sulfato ácido, tartrato, sulfato, nitrato, tiosulfato, tiocianato, formiato, lactato, acetato, propionato, butirato, pentanoato u oxalato,

 R^{30} de manera especialmente preferente representa lactato, sulfato, nitrato, tiosulfato,

tiocianato, oxalato o formiato,

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

30 Las combinaciones enfatizadas de acuerdo con la invención de principio activo, sal y potenciador de la penetración se muestran en la siguiente tabla. "Potenciador de la penetración de acuerdo con el ensayo" significa aquí que cualquier compuesto que actúe como potenciador de la penetración en el ensayo de penetración de cutícula (Baur et

al., 1997, Pesticide Science 51, 131-152) es adecuado.

Las sales de amonio y las sales de fosfonio de la fórmula (III') pueden usarse en un amplio intervalo de concentración para aumentar la actividad de agentes fitosanitarios que comprenden cetoenoles. En general, las sales de amonio o las sales de fosfonio se usan en agentes fitosanitarios listos para usar en una concentración de 0,5 a 80 mmol/l, preferentemente de 0,75 a 37,5 mmol/l, de manera especialmente preferentemente de 1,5 a 25 mmol/l. En el caso de un producto formulado, la concentración de la sal de amonio y/o la sal de fosfonio en la formulación se elige de manera que esté dentro de estos intervalos generales, preferentes o especialmente preferentes indicados después de que la formulación se haya diluido a la concentración de principio activo deseada.

La concentración de la sal en la formulación es típicamente del 1-50 % en peso.

En una realización preferente de la invención, la actividad se estimula añadiendo a los agentes fitosanitarios no solo una sal de amonio y/o sal de fosfonio sino también, adicionalmente, un potenciador de la penetración. Se considera totalmente sorprendente que incluso en estos casos se observe un aumento aún mayor de la actividad. Por tanto es objeto de la presente invención igualmente el uso de una combinación de potenciador de la penetración y sales de amonio y/o sales de fosfonio para aumentar la actividad de agentes fitosanitarios que comprenden cetoenoles sustituidos con haloalquilmetilenoxi-fenilo de fórmula (I) de acción insecticida y/o acaricida y/o herbicida como principio activo. Son objeto de la invención igualmente agentes que comprenden cetoenoles sustituidos con haloalquilmetilenoxi-fenilo de fórmula (I) de acción herbicida y/o acaricida y/o insecticida, potenciadores de la penetración y sales de amonio y/o sales de fosfonio, incluyendo específicamente no solo principios activos formulados sino también agentes listos para usar (caldos de pulverización). Finalmente es objeto de la invención adicionalmente el uso de estos agentes para controlar insectos dañinos y/o ácaros de arácnidos y/o el crecimiento indeseado de plantas.

En el presente contexto, los potenciadores de la penetración adecuados son todas aquellas sustancias que se emplean normalmente para mejorar la penetración de principios activos agroquímicos en plantas. En este contexto, los potenciadores de la penetración se definen porque penetran desde el caldo de pulverización acuoso y/o el revestimiento de pulverización en las cutículas de la planta, aumentando de esta manera la movilidad de los 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 potenciadores de la penetración se tienen en consideración por ejemplo alcoxilatos de alcanol. Los potenciadores de la penetración de acuerdo con la invención son alcoxilatos de alcanol de fórmula (IV')

$$R-O-(-AO)_{\cdot,-}R' \qquad \qquad (IV`)$$

20 en la que

5

10

15

- R representa alquilo de cadena lineal o ramificado que tiene de 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 radical óxido de etileno, un radical óxido de propileno, un radical óxido de butileno o representa mezclas de radicales óxido de etileno y óxido de propileno o radicales de óxido de butileno, y
- 25 v representa números de 2 a 30.

Un grupo preferente de potenciadores de la penetración son los alcoxilatos de alcanol de fórmula

$$R-O-(-EO-)_{n}-R'$$
 (IV'-a)

en la que

- R tiene el significado indicado anteriormente,
- 30 R' tiene el significado indicado anteriormente,
 - EO representa -CH₂-CH₂-O-, y
 - n representa números de 2 a 20,

Otro grupo preferente de potenciadores de la penetración son los alcoxilatos de alcanol de fórmula

$$R-O-(-EO-)_{0}-(-PO-)_{0}-R'$$
 (IV`-b)

35 en la que

40

- R tiene el significado indicado anteriormente,
- R' tiene el significado indicado anteriormente,
- EO representa -CH₂-CH₂-O-,
- PO representa

- p representa números de 1 a 10, y
- q representa números de 1 a 10,

Otro grupo preferente de potenciadores de la penetración son los alcoxilatos de alcanol de fórmula

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

en la que

R tiene el significado indicado anteriormente,

R' tiene el significado indicado anteriormente,

EO representa -CH₂-CH₂-O-,

5 PO representa

$$\begin{array}{ccc} & & & --- \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{O} - & \\ & & & & \\ & & & & \text{CH}_3 \end{array},$$

r representa números de 1 a 10, y

s representa números de 1 a 10,

Otro grupo preferente de potenciadores de la penetración son los alcoxilatos de alcanol de fórmula

10
$$R-O-(-EO-)_{g}-(-BO-)_{g}-R'$$
 (IV'-d)

en la que

R y R tienen los significados indicados anteriormente,

EÓ representa -CH₂-CH₂-O-,

BO representa

$$-CH_2-CH_2-CH-O---$$
, CH_3

p representa números de 1 a 10 y

q representa números de 1 a 10.

Otro grupo preferente de potenciadores de la penetración son los alcoxilatos de alcanol de fórmula

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

20 en la que

15

R y R tienen los significados indicados anteriormente,

BO representa

EO representa -CH₂-CH₂-O-,

25 r representa números de 1 a 10 y

s representa números de 1 a 10,

Otro grupo preferente de potenciadores de la penetración son los alcoxilatos de alcanol de fórmula

$$CH_{3}-(CH_{2})_{1}-CH_{2}-O-(-CH_{2}-CH_{2}-O-)_{11}-R'$$
 (IV`-f)

en la que

30 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, 35 2-etil-hexilo, nonilo, i-nonilo, decilo, n-dodecilo, i-dodecilo, laurilo, miristilo, i-tridecilo, trimetil-nonilo, palmitilo,

estearilo o eicosilo.

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

en la que

5 EO representa -CH₂-CH₂-O-,

PO representa

У

los números 8 y 6 representan valores medios.

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

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

en la que

EO representa -CH₂-CH₂-O-,

BO representa

15

20

25

35

У

los números 10, 6 y 2 representan valores medios.

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

t representa números de 9 a 12 y

u representa números de 7 a 9,

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

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

en la que

t representa el valor medio 10,5 y

u representa el valor medio 8,4.

Los alcoxilatos de alcanol se definen por las fórmulas anteriores. Estas sustancias son mezclas de compuestos del tipo que indicado con diferentes longitudes de cadena. Por lo tanto, los índices tienen valores medios que también pueden desviarse de los números enteros.

Los alcoxilatos de alcanol de las fórmulas indicadas se conocen y están disponibles en el mercado o pueden prepararse por procedimientos conocidos (consúltense los documentos WO 98/35 553, WO 00/35 278 y EP-A 0 681 865).

Como potenciadores de la penetración se tienen en consideración por ejemplo también sustancias que potencian la disponibilidad de los compuestos de fórmula (I) en el revestimiento de pulverización. Éstos incluyen, por ejemplo, aceites minerales o vegetales. Como aceites se tienen en cuenta todos los aceites minerales o vegetales - modificados o de otra forma - que pueden usarse típicamente en agentes agroquímicos. Puede hacerse mención a

modo de ejemplo de aceite de girasol, aceite de colza, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de colza, aceite de semilla de maíz, aceite de semilla de algodón y aceite de semilla de soja, o los ésteres de dichos aceites. Se da preferencia a aceite de colza, aceite de girasol y sus ésteres metílicos o etílicos.

La concentración de potenciador de la penetración en los agentes de acuerdo con la invención puede variarse en un amplio intervalo. En el caso de un agente fitosanitario formulado es en general del 1 % al 95 %, preferentemente del 1 % al 55 %, de manera especialmente preferente del 15-40 % en peso. En los agentes listos para usar (caldos de pulverización), las concentraciones están generalmente entre 0,1 y 10 g/l, preferentemente entre 0,5 y 5 g/l.

5

20

30

35

Los agentes fitosanitarios de acuerdo con la invención también pueden comprender otros componentes, siendo ejemplos tensioactivos y/o coadyuvantes de dispersión o emulsionantes.

Como tensioactivos no iónicos y/o coadyuvantes de dispersión se tienen en consideración todas las sustancias de este tipo que pueden usarse típicamente en agentes agroquímicos. Preferentemente puede hacerse mención de copolímeros de bloque de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno), éteres de polietilenglicol de alcoholes lineales, productos de reacción de ácidos grasos con óxido de etileno y/u óxido de propileno, y también poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona, copolímeros de poli(alcohol vinílico) y polivinilpirrolidona, y copolímeros de ácido (met)acrílico y ésteres (met)acrílicos, y además etoxilatos de alquilo y etoxilados de alquilarilo, que opcionalmente pueden estar fosfatados y opcionalmente pueden neutralizarse con bases, haciéndose mención, a modo de ejemplo, de etoxilatos de sorbitol, y también derivados de polioxialquilenamina.

Como tensioactivos aniónicos se tienen en cuenta todas las sustancias de este tipo que pueden usarse típicamente en agentes agroquímicos. Se da preferencia a sales de metales alcalinos y a sales de metales alcalinotérreos de ácidos alquilsulfónicos o ácidos alquilarilsulfónicos.

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

Como aditivos que pueden incluirse en la formulaciones de acuerdo con la invención se tienen en consideración emulsionantes, inhibidores de espumación, conservantes, antioxidantes, tintes y materiales de carga inertes.

Los emulsionantes preferentes son nonilfenoles etoxilados, productos de reacción de alquilfenoles con óxido de etileno y/o óxido de propileno, arilalquilfenoles etoxilados, y también arilalquilfenoles etoxilados y propoxilados, y también etoxipropoxilatos de arilalquilo y/o etoxilatos de arilalquilo sulfatados o fosfatados, pudiendo hacerse mención a modo de ejemplo de derivados de sorbitano, tales como ésteres de ácidos grasos de óxido de polietilenosorbitano y ésteres de ácidos grasos de sorbitano.

Usando, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento (A), N-(2,6-dimetil-4-trifluoroetoxi-fenilacetil)-1-aminociclohexanocarboxilato de etilo como material de partida, el transcurso del procedimiento de acuerdo con la invención puede ilustrarse por el siguiente esquema de reacción:

Usando, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento (B), O-(2,6-dimetil-4-trifluoroetoxi-fenilacetil)-2-hidroxiisobutirato de etilo, el transcurso del procedimiento de acuerdo con la invención puede ilustrarse por el siguiente esquema de reacción:

Usando, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento (C), 2-(2,6-dimetil-4-trifluoroetoxi-fenil)-4-(4-metoxi)-bencilmercapto-4-metil-3-oxo-valerato de etilo, el transcurso del procedimiento de acuerdo con la invención puede ilustrarse por el siguiente esquema de reacción:

Usando, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento (D), (clorocarbonil)-2-[(2,6-dimetil-4-trifluoroetoxi-fenil)-ceteno y acetona como compuestos de partida, el transcurso del procedimiento de acuerdo con la invención puede ilustrarse por el siguiente esquema de reacción:

Usando, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento (E), (clorocarbonil)-2-(2,6-dimetil-4-trifluoroetoxi-fenil)-ceteno y tiobenzamida como compuestos de partida, el transcurso del procedimiento de acuerdo con la invención puede ilustrarse por el siguiente esquema de reacción:

Usando, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento (F), 5-(2,6-dimetil-4-trifluoroetoxi-fenil)-2,3-trimetilen-4-oxovalerato de etilo, el transcurso del procedimiento de acuerdo con la invención puede ilustrarse por el siguiente esquema de reacción:

15

$$CH_3$$
 CF_3
 CF_3
 CI_3
 CI_3
 CI_3
 CI_3
 CI_3
 CI_3
 CI_4
 CI_3
 CI_4
 CI_5
 CI_5

Usando, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento (G), 6-[(2,6-dimetil-4-trifluoroetoxi-)-fenil]-2-dimetil-5-oxohexanoato de etilo, el transcurso del procedimiento de acuerdo con la invención puede ilustrarse por el siguiente esquema de reacción:

Usando, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento (Hα), hexahidropiridazina y (clorocarbonil)-2-[(2,6-dimetil-4-trifluoroetoxi-)-fenil]-ceteno como compuestos de partida, el transcurso de la reacción del procedimiento de acuerdo con la invención puede ilustrarse por el siguiente esquema de reacción:

Usando, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento ($H\beta$), hexahidropiridazina y 2-(2,6-dimetil-4-trifluoroetoxi)-fenilmalonato de dimetilo como materiales de partida, el transcurso del procedimiento de acuerdo con la invención puede ilustrarse por el siguiente esquema de reacción:

Usando, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento $(H\gamma)$, 1-etoxicarbonil-2-[(2,6-dimetil-4-trifluoroetoxi)-fenilacetil]-hexahidropiridazina como material de partida, el transcurso de la reacción puede ilustrarse por el siguiente esquema:

Usando, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento (I), N-(2,6-dimetil-4-trifluoroetoxi-fenilacetil)-1-aminometilciclohexano-carboxilato de etilo como material de partida, el transcurso del procedimiento de acuerdo con la invención puede ilustrarse por el siguiente esquema de reacción:

5

Usando, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento (J), O-(2,6-dimetil-4-trifluoroetoxi-fenilacetil)-3-hidroxi-2,2-dimetil-propionato de etilo, el transcurso del procedimiento de acuerdo con la invención puede ilustrarse por el siguiente esquema de reacción:

5 Usando, de acuerdo con el procedimiento (K), N-metil-N-[(2,6-dimetil-4-trifluoroetoxi)-fenil-acetil]-1-amino-oxiciclopentano-carboxilato de etilo como material de partida, el transcurso del procedimiento de acuerdo con la invención puede ilustrarse por el siguiente esquema de reacción:

Usando, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento (Lα), 3-(2-metil-4-trifluoroetoxi-6-etil-fenil)-5,5-dimetilpirrolidin-2,4-diona y cloruro de pivaloílo como materiales de partida, el transcurso del procedimiento de acuerdo con la invención puede ilustrarse por el siguiente esquema de reacción:

Usando, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento (L β), 3-(2,6-dimetil-4-trifluoroetoxi-fenil)-5,5-dimetil-pirrolidin-2,4-diona y anhídrido acético como compuestos de partida, el transcurso del procedimiento de acuerdo con la invención puede ilustrarse por el siguiente esquema de reacción:

15

Usando, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento (M), 8-[(2,6-dimetil-4-trifluoroetoxi)-fenil]-1-azabiciclo[4.3.0^{1.6}]nonano-7,9-diona y cloroformiato de etilo como compuestos de partida, el transcurso del procedimiento de acuerdo con la invención puede ilustrarse por el siguiente esquema de reacción:

Usando, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento (N), 3-(2,6-dimetil-4-trifluoroetoxi-fenil)-4-hidroxi-5-metil-6-(fenil)pirona y cloromonotioformiato de metilo como materiales de partida, el transcurso de la reacción puede ilustrarse como se indica a continuación:

Usando, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento (O), 3-(2,6-dimetil-4-trifluoroetoxi-fenil)-5,5-pentametilenpirrolidin-2,4-diona y cloruro de metanosulfonilo como material de partida, el transcurso de la reacción puede ilustrarse por el siguiente esquema de reacción:

Usando, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento (P), 3-(2,6-dimetil-4-trifluoroetoxi-fenil)-4-hidroxi-5,5-dimetil-pirrolidin-2,4-diona y éster 2,2,2-trifluoroetílico de cloruro de metanotiofosfonilo como materiales de partida, el transcurso de la reacción puede ilustrarse por el siguiente esquema de reacción:

Usando, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento (Q), 3-(2-etil-4-trifluoroetoxi-6-metil-fenil]-5-ciclopropil-5-metil-pirrolidin-2,4-diona y NaOH como componentes, el transcurso del procedimiento de acuerdo con la invención puede ilustrarse por el siguiente esquema de reacción:

Usando, por ejemplo, de acuerdo con la variante α , del procedimiento (R), 3-(2,6-dimetil-4-trifluoroetoxifenil)-4-hidroxi-5,5-tetrametileno- Δ^3 -dihidro-furan-2-ona e isocianato de etilo como materiales de partida, el transcurso de la reacción puede ilustrarse por el siguiente esquema de reacción:

Usando, por ejemplo, de acuerdo con la variante β del procedimiento (R), 3-(2-metil-4-trifluoroetoxi-6-etil-fenil)-5-metil-pirrolidin-2,4-diona y cloruro de dimetilcarbamilo como materiales de partida, el transcurso de la reacción puede ilustrarse por el siguiente esquema:

Usando, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento (S), 3-(4-bromo-2,6-dimetil-fenil)-5,5-dimetil-pirrolidin-2,4-diona y trifluoroetanol como materiales de partida, el transcurso de la reacción puede ilustrarse por el siguiente esquema:

Los compuestos de fórmula (II) que se necesitan como materiales de partida en el procedimiento de acuerdo con la invención (a)

A, B, D, W X, Y, Z y R8 tienen los significados indicados anteriormente,

son novedosos.

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

en la que

A, B, R⁸ y D tienen los significados indicados anteriormente,

10 se acilan con derivados de ácido fenilacético sustituidos de fórmula (XXVIII)

en la que

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

U² representa un grupo saliente introducido por reactivos de activación de ácido carboxílico tales como carbonildiimidazol, carbonildiimidas (por ejemplo diciclohexilcarbodiimida), reactivos de fosforilación (por ejemplo POCI₃, BOP-CI), agentes de halogenación, por ejemplo cloruro de tionilo, cloruro de oxalilo, fosgeno o ésteres clorofórmicos,

(Chem. Reviews <u>52</u>, 237-416 (1953); Bhattacharya, Indian J. Chem. <u>6</u>, 341-5, 1968) o cuando los acilaminoácidos de fórmula (XXIX)

20

15

en la que

A, B, D, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se esterifican (Chem. Ind. (Londres) 1568 (1968)).

Los compuestos de la fórmula (XXIX)

en la que A, B, D, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, son novedosos.

Los compuestos de fórmula (XXIX) se obtienen cuando los aminoácidos de fórmula (XXX)

$$\begin{array}{c}
A \\
B
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
CO_2H \\
D
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
NH
\end{array}$$
(XXX)

en la que

5

A, B y D tienen los significados indicados anteriormente, se acilan con derivados de ácido fenilacético sustituidos de fórmula (XXVIII)

$$Z$$
 X
 COU^2
 $(XXVIII)$

10 en la que

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

U² tiene el significado indicado anteriormente,

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

Los compuestos de fórmula (XXVIII) son novedosos. Pueden prepararse por procedimientos conocidos en principio (véase, por ejemplo, H. Henecka, Houben-Weyl, Metoden der Organischen Chemie, vol. 8, p. 467-469 (1952) WO 97/02243, WO 99/43699), o se obtienen *in situ* con los reactivos especificados anteriormente.

Los compuestos de la fórmula (XXVIII) se obtienen, por ejemplo, haciendo reaccionar ácido fenilacético sustituido de la fórmula (XXXI)

$$Z \xrightarrow{X} CO_2H \tag{XXXI)}$$

20

25

30

en la que

W, X, Y y Z tienen el significado indicado anteriormente,

con agentes de halogenación (por ejemplo, cloruro de tionilo, bromuro de tionilo, cloruro de oxalilo, fosgeno, tricloruro de fósforo, tribromuro de fósforo o pentacloruro de fósforo), reactivos de fosfonilación como (por ejemplo POCI₃, BOP-CI), carbonildiimidazol, carbonildiimidas (por ejemplo, diciclohexilcarbonildiimida), opcionalmente en presencia de un diluyente (por ejemplo hidrocarburos alifáticos o aromáticos opcionalmente clorados tales como tolueno o cloruro de metileno o éteres, por ejemplo tetrahidrofurano, dioxano, metil terc-butil éter) a temperaturas de -20 °C a 150 °C, preferentemente de -10 °C a 100 °C.

Algunos de los compuestos de la fórmula (XXVII) y (XXX) son conocidos a partir de la bibliografía de patentes citada al principio y/o pueden prepararse por procedimientos conocidos (véase, por ejemplo, Compagnon, Miocque Ann. Chim. (Paris) [14] 5, p. 11-22, 23-27 (1970)).

Los aminoácidos carboxílicos cíclicos sustituidos de fórmula (XXX) en la que A y B forman un anillo pueden obtenerse generalmente por la síntesis de Bucherer-Bergs o por la síntesis de Strecker y se obtienen en diferentes formas isoméricas en cada caso. Por lo tanto, en las condiciones de la síntesis de Bucherer-Bergs, principalmente se obtienen los isómeros (denominados por simplicidad en lo sucesivo como β) en los que los radicales R y el grupo carboxilo están en posiciones ecuatoriales, mientras que en las condiciones de la síntesis de Strecker, principalmente se obtienen los isómeros (denominados por simplicidad en lo sucesivo como α) en los que el grupo amino y los radicales R están en posiciones ecuatoriales.

$$R \mapsto NH_2$$
 $R \mapsto CO_2H$
 $R \mapsto C$

(isómero β) (isómero α)

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

Además, los materiales de partida de fórmula (II) usados en el procedimiento anterior (A)

en la que

5

10

15

20

A, B, D, W, X, Y, Z y R⁸ tienen los significados indicados anteriormente, pueden prepararse cuando los aminonitrilos de la fórmula (XXXII)

$$H - N C \equiv N$$
 (XXXII)

en la que

A, B y D tienen los significados indicados anteriormente,

se hacen reaccionar con derivados de ácido fenilacético sustituidos de la fórmula (XXVIII)

en la que

W, X, Y, Z y U² tienen los significados indicados anteriormente, para dar compuestos de la fórmula (XXXIII)

$$Z \xrightarrow{X} D \qquad D \qquad C \equiv N \qquad (XXXIII)$$

A, B, D, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, y los últimos se someten posteriormente a una alcohólisis ácida.

5 Los compuestos de fórmula (XXXIII) también son novedosos.

Los compuestos de fórmula (III) que se necesitan como materiales de partida en el procedimiento (B) de acuerdo con la invención

$$A \longrightarrow CO_2R^8$$

$$O \longrightarrow Z$$

$$O \longrightarrow Z$$

$$(IIII)$$

en la que

10 A, B, W, X, Y, Z y R⁸ tienen los significados indicados anteriormente, son novedosos.

Pueden prepararse por procedimientos conocidos en principio.

Por ejemplo, los compuestos de fórmula (III) se obtienen cuando los ésteres 2-hidroxicarboxílicos de fórmula (XXXIV-A)

$$\begin{array}{c}
A \\
B \\
OH
\end{array}$$
(XXXIV-A)

15

en la que

A, B y R⁸ tienen los significados indicados anteriormente,

se acilan con derivados de ácido fenilacético sustituidos de fórmula (XXVIII)

$$Z \bigvee_{V} COU^2$$
 (XXVIII)

20 en la que

W, X, Y, Z y U² tienen los significados indicados anteriormente, (Chem. Reviews 52, 237-416 (1953)).

Además, los compuestos de la fórmula (III) se obtienen cuando los ácidos fenilacéticos sustituidos de fórmula (XXXI)

$$Z \xrightarrow{X} CO_2H$$

$$Y \xrightarrow{W} (XXXI)$$

W, X, \dot{Y} y Z tienen los significados indicados anteriormente, se alquilan con α -haloésteres carboxílicos de fórmula (XXXIV-B)

$$\begin{array}{c|c} A & CO_2R^8 \\ \hline & \\ B & Hal \end{array}$$

5

en la que

A, B y R⁸ tienen los significados indicados anteriormente y

Hal representa cloro o bromo.

Algunos de los compuestos de fórmula (XXXIV-A) están disponibles en el mercado o se conocen a partir de las descripciones mencionadas al principio.

Los compuestos de fórmula (XXXIV-B) están disponibles en el mercado.

Los compuestos de fórmula (XXXI) son novedosos, excluyendo el compuesto de fórmula

Por ejemplo, los compuestos de fórmula (XXXI)

$$Z \xrightarrow{X} CO_2H$$

$$W$$
(XXXI)

15

en la que

W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se obtienen cuando los ésteres fenilacéticos de fórmula (XXXV)

$$Z$$
 CO_2R^8
 $(XXXV)$

20 en la que

W, X, Y, Z y R⁸ tienen el significado indicado anteriormente, se saponifican en presencia de ácidos o bases, en presencia de un disolvente, en condiciones convencionales comúnmente conocidas.

Los compuestos de fórmula (XXXV) son novedosos.

Los compuestos de fórmula (XXXV)

$$Z \longrightarrow CO_2R^8$$
 (XXXV)

en la que

W, X, Y, Z v R⁸ tienen el significado indicado anteriormente.

se obtienen por el procedimiento análogo al procedimiento (S) descrito en los ejemplos, cuando los ésteres fenilacéticos de fórmula (XXXV-a)

$$Z'$$
 CO_2R^8
 $(XXXV-a)$

en la que

10

15

R⁸, W, X e Y tienen el significado indicado anteriormente y Z' es bromo o yodo,

se convierten en presencia de alcoholes haloalquílicos, por ejemplo, trifluoroetanol, en presencia de una base y opcionalmente en presencia de una sal de cobre (preferentemente Cu(I)I).

Los ésteres fenilacéticos de fórmula (XXXV-a) son conocidos en principio, por ejemplo, a partir de las publicaciones WO 96/35 664, WO 97/02243, WO 97/01535, WO 98/05638 y DE-A-10 301 804, y pueden prepararse por los procedimientos descritos en ellas.

Los compuestos de fórmula (IV) que se necesitan como materiales de partida en el procedimiento anterior (C)

$$V$$
 A
 S
 CO
 X
 O
 X
 O
 X
 Z
 (IV)

en la que

A, B, V, W, X, Y, Z y $\ensuremath{R^8}$ tienen los significados indicados anteriormente,

20 son novedosos.

Pueden prepararse por procedimientos conocidos en principio.

Los compuestos de fórmula (IV) se obtienen, por ejemplo, cuando los ésteres fenilacéticos sustituidos de fórmula (XXXV)

$$Z$$
 X
 CO_2R^8
 $(XXXV)$

25 en la que

W, X, Y, Z y R⁸ tienen los significados indicados anteriormente,

se acilan con haluros de 2-benciltio-carbonilo de fórmula (XXXVI)

en la que

5 A, B y V Hal

10

tienen los significados indicados anteriormente y representa halógeno (especialmente cloro o bromo),

en presencia de bases fuertes (véase, por ejemplo, M.S. Chambers, E.J. Thomas, D.J. Williams, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1987), 1228).

Algunos de los haluros de benciltio-carbonilo de fórmula (XXXVI) son conocidos y/o pueden prepararse por procedimientos conocidos (J. Antibiotics (1983), 26, 1589).

Los halocarbonil-cetenos de fórmula (VI) que se necesitan como materiales de partida en los procedimientos anteriores (D), (E) y (H- α) son novedosos. Pueden prepararse por procedimientos conocidos en principio (véase, por ejemplo, Org. Prep. Proced. Int., 7, (4), 155-158, 1975 y DE 1 945 703). Por ejemplo, los compuestos de fórmula (VI)

15 en la que

W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente y Hal representa cloro o bromo

se obtienen cuando

los ácidos fenilmalónicos sustituidos de fórmula (XXXVII)

20

25

30

en la que

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

se hacen reaccionar con haluros de ácido, por ejemplo cloruro de tionilo, cloruro de fósforo (V), cloruro de fósforo (III), cloruro de oxalilo, fosgeno o bromuro de tionilo, opcionalmente en presencia de catalizadores, como por ejemplo dimetilformamida, metil-estearilformamida o trifenilfosfina, y opcionalmente en presencia de bases, por ejemplo piridina o trietilamina.

Los ácidos fenilmalónicos sustituidos de fórmula (XXXVII) son novedosos. Pueden prepararse de una manera sencilla por procedimientos conocidos (véase, por ejemplo, Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlín 1977, p. 517 y siguientes, EP-A-528 156, WO 96/35 664, WO 97/02 243, WO 97/01535, WO 97/36868 y WO 98/05638).

Así, los ácidos fenilmalónicos de fórmula (XXXVII)

$$Z$$
 CO_2H
 CO_2H
 CO_2H

W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se obtienen cuando los ésteres fenilmalónicos de fórmula (XI)

$$Z$$
 X
 COU^1
 W
 (XI)

5

20

en la que

W, X, Y y Z tienen el significado indicado anteriormente,

y U¹ representa OR⁸, en el que R⁸ tiene el significado indicado anteriormente, se saponifican primero en presencia de una base y un disolvente y después se acidifican cuidadosamente (véanse, por ejemplo, los documentos EP-A-528 156, WO 96/35 664, WO 97/02 243).

Los ésteres malónicos de fórmula (XI)

$$Z$$
 X
 COU^1
 W
 (XI)

en la que

W, X, Y y Z tienen el significado indicado anteriormente,

15 y U¹ representa OR⁸,

en el que R⁸ tiene el significado indicado anteriormente son novedosos.

Pueden prepararse por procedimientos conocidos comúnmente de química orgánica (véase, por ejemplo, Tetrahedron Lett. 27, 2763 (1986), Organikum VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlín 1977, p. 587 y siguientes, WO 96/35664, WO 97/02243, WO 97/01535, WO 97/36868, WO 98/05638 y WO 99/47525).

Los compuestos de carbonilo de fórmula (V) que se necesitan como materiales de partida para el procedimiento (D) de acuerdo con la invención

$$D \xrightarrow{\mathsf{CH}_2\text{-}\mathsf{A}} \mathsf{C}\mathsf{H}_2\text{-}\mathsf{A}$$

en la que

25 A y D tienen los significados indicados anteriormente,

o los silil enol éteres de los mismos, de fórmula (Va)

CHA
$$\parallel$$
 D-C-OSi(R 8) $_3$ (Va)

en la que

A, D y R⁸ tienen los significados indicados anteriormente,

están disponibles en el mercado, son compuestos comúnmente conocidos, o compuestos que pueden obtenerse por procedimientos conocidos.

El principio de preparación de los cloruros de cetenilo de fórmula (VI) que se necesitan como materiales de partida para realizar el procedimiento (E) de acuerdo con la invención ya se ha descrito con respecto al procedimiento D. Las tioamidas de fórmula (VII) que se necesitan para realizar el procedimiento (E) de acuerdo con la invención

en la que

A tiene el significado indicado anteriormente,

10 son compuestos que se conocen comúnmente en la química orgánica.

Los compuestos de fórmula (VIII) que se necesitan como materiales de partida en el procedimiento anterior (F)

$$R^8O_2C$$
 Q^1
 Q^2
 CO
 X
 Q^2
 Q^2

en la que

A, B, Q¹, Q², W, X, Y, Z y R⁸ tienen el significado indicado anteriormente,

15 son novedosos.

Pueden prepararse por procedimientos conocidos en principio.

Los ésteres 5-aril-4-cetocarboxílicos de fórmula (VIII) se obtienen, por ejemplo, cuando los ácidos 5-aril-4-cetocarboxílicos de fórmula (XXXVIII)

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

$$Q^{2} \longrightarrow Q^{1} Q^{2}$$

$$Q \longrightarrow$$

20 en la que

W, X, Y, Z, A, B, Q¹ y Q² tienen el significado indicado anteriormente,

se esterifican (véase, por ejemplo, Organikum, 15ª edición, Berlín, 1977, página 499) o se alquilan (véase el ejemplo de preparación).

Los ácidos 5-aril-4-cetocarboxílicos de fórmula (XXXVIII)

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

$$Q^{2} CO_{2}H$$

$$Q^{2} CO_{2}H$$

$$Q^{2} CO_{2}H$$

$$Q^{2} CO_{2}H$$

5

15

A, B, Q¹, Q², W, X, Y y Z tienen el significado indicado anteriormente,

son novedosos, pero pueden prepararse por procedimientos conocidos en principio (documentos WO 96/01 798, WO 97/14667 y WO 98/39281).

Los ácidos 5-aril-4-cetocarboxílicos de fórmula (XXXVIII) se obtienen, por ejemplo, cuando los ésteres 2-fenil-3-oxo-adípicos de fórmula (XXXIX)

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

$$Q^{1} Q^{2}$$

$$Q A B CO_{2}R^{8}$$

$$Q A CO_{2}R^{8}$$

$$Q A CO_{2}R^{8}$$

$$Q A CO_{2}R^{8}$$

en la que

A, B, Q¹, Q², W, X, Y y Z tienen el significado indicado anteriormente y R⁸ y R^{8'} representa alquilo (especialmente alquilo C₁-C₈) y cuando se usa el compuesto de fórmula (XLI-a), R⁸ representa hidrógeno,

se descarboxilan, opcionalmente en presencia de un diluyente y opcionalmente en presencia de una base o ácido (véase, por ejemplo, Organikum, 15ª edición, Berlín, 1977, página 519 a 521, WO 96/01798, WO 97/14667, WO 98/39281).

Los compuestos de fórmula (XXXIX)

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

$$Q^{1} Q^{2}$$

$$Q A B CO_{2}R^{8}$$

$$Q A CO_{2}R^{8}$$

$$Q A CO_{2}R^{8}$$

$$Q A CO_{2}R^{8}$$

$$Q A CO_{2}R^{8}$$

en la que

A, B, Q¹, Q², W, X, Y, Z, R⁸ y R^{8'} tienen el significado indicado anteriormente y cuando se usa el compuesto de fórmula (XLI-a), R⁸ representa hidrógeno, son novedosos.

Los compuestos de fórmula (XXXIX) se obtienen, por ejemplo, cuando los cloruros de monoéster dicarboxílico de fórmula (XL)

$$\begin{array}{ccc}
Q^{2} & A \\
Q^{1} & & B \\
O = C & CO_{2}R^{8}
\end{array}$$
(XL)

25 en la que

A, B, Q¹, Q² y R⁸ tienen el significado indicado anteriormente y Hal representa cloro o bromo,

o los anhídridos carboxílicos de fórmula (XLI-a)

en la que

A, B, Q¹ y Q² tienen el significado indicado anteriormente, se acilan con un éster fenilacético de fórmula (XXXV)

$$Z \bigvee_{V} \bigvee_{O} OR^{8'}$$
 (XXXV)

en la que

W, X, Y, Z y R^{8'} tienen el significado indicado anteriormente,

en presencia de un diluyente y en presencia de una base (véase, por ejemplo, M.S. Chambers, E. J. Thomas, D.J. Williams, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1987), 1228, véanse también los ejemplos de preparación).

Algunos de los compuestos de las fórmulas (XL) y (XLI-a) son compuestos conocidos en química orgánica y/o pueden prepararse de una manera sencilla por procedimientos conocidos en principio.

Los compuestos de fórmula (IX) que se necesitan como materiales de partida en el procedimiento anterior (G)

15 en la que

A, B, Q⁵, Q⁶, U, W, X, Y, Z y R⁸ tienen el significado indicado anteriormente, son novedosos.

Pueden prepararse por procedimientos conocidos en principio.

Los ésteres 6-aril-5-cetocarboxílicos de fórmula (IX) se obtienen, por ejemplo, cuando los ácidos 6-aril-5-cetocarboxílicos de fórmula (XLII)

$$Z$$
 X
 Q^6
 Q^5
 $Q^$

en la que

A, B, Q⁵, Q⁶, U, W, X, Y y Z tienen el significado indicado anteriormente, se esterifican (véase, por ejemplo, Organikum, 15^a edición, Berlín, 1977, página 499, WO 99/43649, WO 99/48869).

Los ácidos 6-aril-5-cetocarboxílicos de fórmula (XLII)

$$Z \xrightarrow{X} Q^{6} Q^{5} \xrightarrow{Q^{5}} U \xrightarrow{CO_{2}H} CO_{2}H$$
 (XLII)

5 en la que

A, B, Q^5 , Q^6 , U, W, X, Y y Z tienen el significado indicado anteriormente, son novedosos. Pueden prepararse por procedimientos conocidos en principio (documentos WO 99/43649, WO 99/48869), por ejemplo cuando

los ésteres 2-fenil-3-oxo-heptanodioicos sustituidos de fórmula (XLIII)

10

en la que

A, B, Q^5 , Q^6 , U, W, X y Z tienen el significado indicado anteriormente y R^8 y R^8 representan alquilo (preferentemente alquilo C_1 - C_6), y,

cuando se usa el compuesto de fórmula (XLI-b), R⁸ representa hidrógeno,

se saponifican y se descarboxilan, opcionalmente en presencia de un diluyente y opcionalmente en presencia de una base o ácido (véase, por ejemplo, Organikum, 15ª edición, Berlín, 1977, página 519 a 521, WO 99/43649, WO 99/48869).

Los compuestos de fórmula (XLIII)

20 en la que

A, B, Q⁵, Q⁶, U, W, X, Y, Z, R⁸ y R^{8'} tienen el significado indicado anteriormente, son novedosos y obtenibles, cuando ésteres dicarboxílicos de fórmula (XLIV)

$$Q^{5} \qquad U \stackrel{A}{\longrightarrow} B$$

$$CO_{2}R^{8} \qquad (XLIV)$$

A, B, Q^5 , Q^6 , U y R^8 tienen el significado indicado anteriormente, o los anhídridos carboxílicos de fórmula (XLI-b)

$$A \longrightarrow O \\ O \longrightarrow Q^5 \longrightarrow Q^6$$
 (XLI-b)

en la que A, B, Q⁵, Q⁶ y U tienen el significado indicado anteriormente, se condensan con un éster fenilacético sustituido de fórmula (XXXV)

$$Z$$
 V
 O
 $OR^{8'}$
 $(XXXV)$

en la que

W, X, Y, Z y R^{8'} tienen el significado indicado anteriormente, en presencia de un diluyente y en presencia de una base.

Algunos de los compuestos de fórmula (XLIV) son conocidos y/o pueden prepararse por procedimientos conocidos.

Algunas de las hidrazinas de fórmula (X) que se necesitan como materiales de partida para el procedimiento $(H-\alpha)$ y $(H-\beta)$ de acuerdo con la invención

$$A-NH-NH-D$$
 (X)

15 en la que

10

20

A y D tienen los significados indicados anteriormente,

son conocidas y/o pueden prepararse por procedimientos bibliográficos (véase, por ejemplo, Liebigs Ann. Chem. 585, 6 (1954); Reaktion an der organischen Synthese, C. Ferri, página 212, 513; Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1978; Liebigs Ann. Chem. 443, 242 (1925); Chem. Ber. 98, 2551 (1965), EP-A-508 126, WO 92/16510, WO 99/47 525, WO 01/17 972).

Los compuestos de fórmula (XII) que se necesitan para el procedimiento (H- γ) de acuerdo con la invención

en la que

A, D, W, X, Y, Z y R⁸ tienen el significado indicado anteriormente,

25 son novedosos.

Los carbazatos de acilo de fórmula (XII) se obtienen, por ejemplo, cuando los carbazatos de fórmula (XLV)

A, R⁸ y D tienen los significados indicados anteriormente, se acilan con derivados de ácido fenilacético sustituidos de fórmula (XXVIII)

$$Z \bigvee_{Y} COU^{2}$$
 (XXVIII)

5 en la que

W, X, Y, Z y U² tienen los significados indicados anteriormente (Chem. Reviews <u>52</u>, 237-416 (1953); Bhattacharya, Indian J. Chem. <u>6</u>, 341-5, 1968).

Algunos de los carbazatos de fórmula (XLV) están disponibles en el mercado y algunos son compuestos conocidos o pueden prepararse por procedimientos de química orgánica conocidos en principio.

10 Los compuestos de fórmula (XXVIII) ya se han descrito para los precursores para los procedimientos (A) y (B).

Los compuestos de fórmula (XIII) que se necesitan como materiales de partida en el procedimiento (I) de acuerdo con la invención

en la que

A, B, D, Q¹, Q², W, X, Y, Z y R⁸ tienen los significados indicados anteriormente, son novedosos.

Los ésteres de acilaminoácidos de fórmula (XIII) se obtienen, por ejemplo, cuando los derivados de aminoácidos de fórmula (XLVI)

$$\begin{array}{c} A \\ CO_2R^8 \\ Q^1 \\ Q^2 \\ NH \end{array} \tag{XLVI)}$$

en la que

A, B, Q¹, Q², R⁸ y D tienen los significados indicados anteriormente, se acilan con derivados de ácido hetarilacético sustituidos de fórmula (XXVIII)

W, X, Y, Z y U² tienen el significado indicado anteriormente

(Chem. Reviews 52, 237-416 (1953); Bhattacharya, Indian J. Chem. 6, 341-5, 1968) o cuando los acilaminoácidos de fórmula (XLVII)

5

en la que

A, B, D, Q¹, Q², W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se esterifican (Chem. Ind. (Londres) 1568 (1968)).

Los compuestos de fórmula (XLVII)

10

en la que

A, B, D, Q¹, Q², W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, son novedosos.

Los compuestos de fórmula (XLVII) se obtienen cuando los β-aminoácidos de fórmula (XLVIII)

$$Q^{1} \xrightarrow{B} CO_{2}H$$

$$Q^{2} \xrightarrow{NH} (XLVIII)$$

15

en la que

A, B, Q¹, Q² y D tienen los significados indicados anteriormente, se acilan con derivados de ácido fenilacético sustituidos de fórmula (XXVIII)

$$Z$$
 Y
 COU^2
 $(XXVIII)$

en la que

20

W, X, Y, Z y U² tienen los significados indicados anteriormente, por ejemplo de acuerdo con Schotten-Baumann (Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlín 1977, p. 505).

Algunos de los compuestos de las fórmulas (XLVI) y (XLVIII) se conocen por el documento WO 01/79204 o pueden prepararse por el procedimiento conocido en principio especificado en el mismo.

Los compuestos de fórmula (XIV) que se necesitan como materiales de partida en el procedimiento (J) de acuerdo con la invención

$$\begin{array}{c}
A \\
B \\
Q^1 \\
Q^2
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
Q \\
Q \\
Q \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
X \\
Q \\
V
\end{array}$$
(XIV)

5 en la que

A, B, Q¹, Q², W, X, Y, Z y R⁸ tienen los significados indicados anteriormente,

Los ésteres acilhidroxicarboxílicos de fórmula (XIV) se obtienen, por ejemplo, cuando los ésteres hidroxicarboxílicos de fórmula (XLIX)

$$\begin{array}{c} A \\ B \\ Q^1 \\ Q^2 \\ OH \end{array} \qquad (XLIX)$$

en la que

A, B, Q¹, Q² y R⁸ tienen los significados indicados anteriormente, se acilan con derivados de ácido fenilacético sustituidos de fórmula (XXVIII)

15

20

en la que

W, X, Y, Z y U^2 tienen los significados indicados anteriormente (véanse los ejemplos de preparación de la fórmula (II)).

Algunos de los compuestos de fórmula (XLIX) se conocen por el documento WO 01/98288 o pueden prepararse por procedimientos conocidos en principio, por ejemplo por síntesis de Reformatskij (Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlín 1990, 18ª ed. p. 501 y siguientes)

Los compuestos de fórmula (XV) que se necesitan como materiales de partida en el procedimiento (K) de acuerdo con la invención

A, B, D, W, X, Y, Z y \mathbb{R}^8 tienen los significados indicados anteriormente, son novedosos.

5 Los ésteres de acilhidroxilaminoácidos de fórmula (XV) se obtienen, por ejemplo, cuando los derivados de aminoácidos de fórmula (L)

$$\begin{array}{c|c}
A & CO_2R^8 \\
B & O-N-H \\
I & D
\end{array}$$
(L)

en la que

A, B, R⁸ y D tienen los significados indicados anteriormente,

10 se acilan con derivados de ácido fenilacético sustituidos de fórmula (XXVIII)

$$\begin{array}{c} X \\ Z \\ \\ W \end{array} COU^2 \end{array} \qquad (XXVIII)$$

en la que

W, X, \dot{Y} , Z y U^2 tienen los significados indicados anteriormente

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

Algunos de los ésteres de hidroxilaminoácidos de fórmula (L) que se necesitan como materiales de partida para preparar los compuestos de fórmula (II)

en la que

A, B y R⁸

20

25

tienen el significado indicado anteriormente son novedosos y pueden prepararse por procedimientos conocidos (N.A. Porter y col., J. Org. Chem. 63 5547 (1998), WO 03/048138).

Así, los ésteres de hidroxilaminoácidos de fórmula (L)

en la que

A, B $\stackrel{.}{y}$ R⁸ tienen el significado indicado anteriormente, se obtienen por ejemplo cuando la N-hidroxiftalimida de fórmula (LI)

se hace reaccionar con ésteres haloalquílicos de fórmula (LII)

$$\begin{array}{c} A \\ B \\ CO_2R^8 \end{array} \qquad \text{(LII)}$$

en la que

5

A, B y R8 tienen el significado indicado anteriormente y

Hal representa cloro, bromo o yodo, preferentemente bromo, para dar O-alcoxiftalimidas de fórmula (LIII),

$$\begin{array}{c|c} O & A & B \\ \hline N-O & CO_2R^8 \end{array}$$
 (LIII)

en la que

10 A, B y R⁸ tienen el significado indicado anteriormente,

y después los compuestos de fórmula (L) se liberan, por ejemplo, por hidrazinólisis.

Los compuestos de fórmulas (LII) y (LI) también son conocidos y pueden prepararse por procedimientos conocidos (N.A. Porter y col., J. Org. Chem. 63, 5547-5554, 1998).

Además, por ejemplo, los ésteres de acilhidroxilaminoácidos de fórmula (XV)

$$\begin{array}{c|c}
A & B \\
CO_2R^8 & X \\
V & CO_2R^8 & X
\end{array}$$

15

en la que

A, B, D, W, X, Y, Z y R8 tienen el significado indicado anteriormente,

pero D preferentemente no representa hidrógeno,

se obtienen cuando, por ejemplo, los derivados de ácido fenilacético de fórmula (XXVIII)

$$\begin{array}{c} Y \\ Z \\ X \end{array} COU^2 \\ (XXVIII)$$

W, X, Y, Z y U² tienen el significado indicado anteriormente se hacen reaccionar con hidroxilaminas de fórmula (LIV)

5

en la que

D tiene el significado indicado anteriormente, pero preferentemente no representa hidrógeno, para dar compuestos de fórmula (LV)

$$Y \longrightarrow W \longrightarrow N-OH$$
 $Z \longrightarrow X \longrightarrow N-OH$
(LV)

10 en la que

D, W, \dot{X} , Y y Z e tienen el significado indicado anteriormente, y los últimos se alquilan con ésteres haloalquílicos de fórmula (LII),

$$\begin{array}{c} A \\ B \\ CO_2R^8 \end{array} \tag{LII)}$$

en la que

15 A, B y R⁸ tienen el significado indicado anteriormente

У

20

Hal representa cloro, bromo y yodo, preferentemente representa bromo,

para dar compuestos de fórmula (XV) (E.K. Ryo y col., Bull. Korean Chem. Soc. 20 965 (1999)).

Algunos de los compuestos de fórmula (LIV) están disponibles en el mercado, algunos son conocidos, y pueden prepararse por procedimientos conocidos.

Además, los compuestos de fórmula (XV) en la que D no es hidrógeno se obtienen cuando los compuestos de la fórmula (XV-a)

en la que

25 A, B, W, X, Y, Z y R⁸ tienen el significado indicado anteriormente

se alquilan con compuestos de fórmula (LVI)

D-LG (LVI)

en la que

D tiene el significado indicado anteriormente, pero no representa hidrógeno,

5 y

15

20

25

35

40

45

LG representa un grupo saliente, como por ejemplo cloro, bromo, yodo, mesilato, tosilato o triflato para dar compuestos de fórmula (XV) (documento WO 03/048138).

Algunos de los compuestos de fórmula (LVI) están disponibles en el mercado, algunos se conocen y pueden prepararse por procedimientos conocidos.

Los compuestos de las fórmulas (LIII) y (LV) se conocen y pueden prepararse de manera correspondiente a la bibliografía citada al comienzo.

Los haluros de ácido de fórmula (XVII), anhídridos carboxílicos de fórmula (XVII), ésteres clorofórmicos o tioésteres clorofórmicos de fórmula (XVIII), ésteres cloromonotiofórmicos o ésteres cloroditiofórmicos de fórmula (XIX), cloruros de sulfonilo de fórmula (XX), compuestos de fósforo de fórmula (XXI) e hidróxidos metálicos, alcóxidos metálicos o aminas de fórmula (XXII) y (XXIII) e isocianatos de la fórmula (XXIV) y cloruros de carbamilo de fórmula (XXV) y haloalcanoles de la fórmula (XXVI) necesarios además como materiales de partida para realizar los procedimientos (L), (M), (N), (O), (P), (Q), (R) y (S) de acuerdo con la invención son compuestos conocidos habitualmente en la química orgánica o inorgánica.

Los compuestos de las fórmulas (V), (VII), (X), (XXVII), (XXX), (XXXII), (XXXIV-A), (XXXIV-B), (XXXVI), (XL), (XL), (XLI-a), (XLI-b), (XLIV), (XLVI), (XLVII), (XLIX), (LI), (LII), (LIV) y (LVI) se conocen adicionalmente por las solicitudes de patente citadas al comienzo y/o pueden prepararse por los procedimientos especificados en las mismas.

Los compuestos de las fórmulas (I-1' – I-11') pueden prepararse análogamente a los procedimientos A a R descritos y son parcialmente nuevos. Los compuestos de fórmula (I-1'-a) son nuevos y pueden prepararse por el procedimiento A. Algunos de los ácidos fenilacéticos de fórmula (XXXI') requeridos para preparar los compuestos de fórmula (I-1'-a)

$$Z' \bigvee_{W} CO_{2}H$$

$$(XXXI')$$

en la que W, X, Y y Z' tienen los significados indicados anteriormente son nuevos. Los compuestos de fórmula (XXXI') en la que Z' está en la posición 3 e Y representa hidrógeno son nuevos.

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

Como diluyentes pueden usarse en el procedimiento (A) de acuerdo con la invención todos los disolventes orgánicos inertes. Preferentemente pueden usarse hidrocarburos, tales como tolueno y xileno, y también éteres, tales como dibutil éter, tetrahidrofurano, dioxano, glicol dimetil éter y diglicol dimetil éter, y adicionalmente disolventes polares tales como dimetil sulfóxido, sulfolano, dimetilformamida y N-metil-pirrolidona, y también alcoholes, tales como metanol, etanol, propanol, iso-propanol, butanol, iso-butanol y terc-butanol.

Como bases (agentes de desprotonación) pueden usarse en la realización del procedimiento (A) de acuerdo con la invención todos los aceptores de protones habituales. Preferentemente pueden usarse óxidos, hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos tales como hidróxido sódico, hidróxido potásico, óxido de magnesio, óxido de calcio, carbonato sódico, carbonato potásico y carbonato cálcico, que pueden usarse también en presencia de catalizadores de transferencia de fase, tal como por ejemplo cloruro de trietilbencilamonio, bromuro de tetrabutilamonio, Adogen 464 (= cloruro de metiltrialquil(C₈-C₁₀)amonio) o TDA 1 (= tris(metoxietoxietil)amina). Adicionalmente, es posible usar metales alcalinos tales como sodio o potasio. También es posible emplear amidas e hidruros de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, tales como amida sódica, hidruro sódico e hidruro cálcico y adicionalmente también alcóxidos de metales alcalinos, tales como metóxido sódico, etóxido sódico y terc-butóxido potásico.

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

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

- Cuando se realiza el procedimiento (A) de acuerdo con la invención, los componentes de reacción de fórmula (II) y las bases de desprotonación generalmente se emplean en cantidades de aproximadamente el doble de las cantidades equimolares. Sin embargo, también es posible usar un componente o el otro en un mayor exceso (hasta 3 moles).
- El procedimiento (B) se caracteriza porque los compuestos de fórmula (III) en la que A, B, W, X, Y, Z y R⁸ tienen los significados indicados anteriormente, se someten a una condensación intramolecular en presencia de un diluyente y en presencia de una base.

Como diluyentes pueden usarse en el procedimiento (B) de acuerdo con la invención todos los disolventes orgánicos inertes. Preferentemente pueden usarse hidrocarburos, tales como tolueno y xileno, y también éteres, tales como dibutil éter, tetrahidrofurano, dioxano, glicol dimetil éter y diglicol dimetil éter, y adicionalmente disolventes polares, tales como dimetil sulfóxido, sulfolano, dimetilformamida y N-metil-pirrolidona. También es posible usar alcoholes, tales como metanol, etanol, propanol, iso-propanol, butanol, iso-butanol y terc-butanol.

Como bases (agentes de desprotonación) pueden usarse, cuando se realiza el procedimiento (B) de acuerdo con la invención, todos los aceptores de protones habituales. Preferentemente pueden usarse óxidos, hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos tales como hidróxido sódico, hidróxido potásico, óxido de magnesio, óxido de calcio, carbonato sódico, carbonato potásico y carbonato cálcico, que también pueden usarse en presencia de catalizadores de transferencia de fase tales como, por ejemplo, cloruro de trietilbencilamonio, bromuro de tetrabutilamonio, Adogen 464 (= cloruro de metiltrialquil(C₈-C₁₀)amonio) o TDA 1 (= tris(metoxietoxietil)amina). También es posible usar metales alcalinos tales como sodio o potasio. Además, es posible emplear amidas e hidruros de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, tales como amida sódica, hidruro sódico e hidruro cálcico y adicionalmente también alcóxidos de metales alcalinos, tales como metóxido sódico, etóxido sódico y terc-butóxido potásico.

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

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

Cuando se realiza el procedimiento (B) de acuerdo con la invención, los componentes de reacción de fórmula (III) y las bases de desprotonación generalmente se emplean en cantidades aproximadamente equimolares. Sin embargo, también es posible usar un componente o el otro en un mayor exceso (hasta 3 moles).

El procedimiento (C) se caracteriza porque los compuestos de fórmula (IV), en la que A, B, V, W, X, Y, Z y R⁸ tienen el significado indicado anteriormente, se ciclan intramolecularmente en presencia de un ácido y opcionalmente en presencia de un diluyente.

Como diluyentes pueden usarse en el procedimiento (C) de acuerdo con la invención todos los disolventes orgánicos inertes. Preferentemente pueden usarse hidrocarburos, tales como tolueno y xileno, y también hidrocarburos halogenados, tales como diclorometano, cloroformo, cloruro de etileno, clorobenceno, diclorobenceno y también disolventes polares tales como dimetil sulfóxido, sulfolano, dimetilformamida y N-metil-pirrolidona. Adicionalmente, es posible usar alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, iso-propanol, butanol, isobutanol, terc-butanol.

El ácido usado puede servir también opcionalmente como diluyente.

15

40

45

Como ácido pueden usarse en el procedimiento (C) de acuerdo con la invención todos los ácidos orgánicos e inorgánicos habituales, como por ejemplo ácidos hidrácidos, ácido sulfúrico, ácidos alquil-, aril- y haloalquilsulfónicos, especialmente ácidos alquilcarboxílicos halogenados, como por ejemplo ácido trifluoroacético.

Las temperaturas de reacción cuando se realiza el procedimiento (C) de acuerdo con la invención pueden variar dentro de un intervalo más amplio. En general se trabaja a temperaturas entre 0 °C y 250 °C, preferentemente entre 50 °C y 150 °C.

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

Cuando se realiza el procedimiento (C) de acuerdo con la invención, los componentes de reacción de fórmula (IV) y el ácido se usan, por ejemplo, en cantidades equimolares. Sin embargo, también es posible en algunos casos usar el ácido como el disolvente o el catalizador.

El procedimiento (D) de acuerdo con la invención se caracteriza porque los compuestos de carbonilo de fórmula (V) o los enol éteres de los mismos, de fórmula (V-a), se hacen reaccionar con haluros de cetenoílo de la fórmula (VI) en presencia de un diluyente y opcionalmente en presencia de un aceptor de ácidos.

Como diluyentes pueden usarse en el procedimiento (D) de acuerdo con la invención todos los disolventes orgánicos inertes. Preferentemente pueden usarse hidrocarburos opcionalmente halogenados, tales como tolueno, xileno, mesitileno, clorobenceno y diclorobenceno y también éteres, tales como dibutil éter, glicol dimetil éter, diglicol dimetil éter y difenil éter y también disolventes polares, tales como dimetil sulfóxido, sulfolano, dimetilformamida o N-metil-pirrolidona.

Como aceptores de ácidos pueden usarse cuando se realiza la variante del procedimiento (D) de acuerdo con la invención todos los aceptores de ácidos habituales.

Preferentemente pueden usarse aminas terciarias, tales como trietilamina, piridina, diazabiciclooctano (DABCO), diazabicicloundecano (DBU), diazabiciclononeno (DBN), base de Hünig y N,N-dimetil-anilina.

Las temperaturas de reacción cuando se realiza la variante del procedimiento (D) de acuerdo con la invención pueden variar dentro de un intervalo más amplio. Es apropiado trabajar a temperaturas entre 0 °C y 250 °C, preferentemente entre 50 °C y 220 °C.

El procedimiento (D) de acuerdo con la invención se realiza apropiadamente a presión atmosférica.

15

20

45

Cuando se realiza el procedimiento (D) de acuerdo con la invención, los componentes de reacción de las fórmulas (V) y (VI) en las que A, D, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente y Hal representa halógeno, y opcionalmente los aceptores de ácidos, generalmente se usan en cantidades aproximadamente equimolares. Sin embargo, también es posible usar uno o el otro componente en un mayor exceso (hasta 5 moles).

El procedimiento (E) de acuerdo con la invención se caracteriza porque las tioamidas de fórmula (VII) se hacen reaccionar con haluros de cetenoílo de fórmula (VI) en presencia de un diluyente y opcionalmente en presencia de un aceptor de ácidos.

Como diluyentes pueden usarse en la variante del procedimiento (E) de acuerdo con la invención todos los disolventes orgánicos inertes. Preferentemente pueden usarse hidrocarburos, tales como tolueno y xileno y también éteres, tales como dibutil éter, glicol dimetil éter y diglicol dimetil éter y también disolventes polares, tales como dimetil sulfóxido, sulfolano, dimetilformamida y N-metil-pirrolidona.

Como aceptores de ácidos pueden usarse cuando se realiza el procedimiento (E) de acuerdo con la invención todos los aceptores de ácidos habituales.

Preferentemente pueden usarse aminas terciarias, tales como trietilamina, piridina, diazabiciclooctano (DABCO), diazabicicloundecano (DBU), diazabiciclononeno (DBN), base de Hünig y N.N-dimetil-anilina.

Las temperaturas de reacción cuando se realiza el procedimiento (E) de acuerdo con la invención pueden variar dentro de un intervalo más amplio. Será apropiado trabajar a temperaturas entre 0 °C y 250 °C, preferentemente entre 20 °C y 220 °C.

35 El procedimiento (E) de acuerdo con la invención se realiza apropiadamente a presión atmosférica.

Cuando se realiza el procedimiento (E) de acuerdo con la invención, los componentes de reacción de las fórmulas (VII) y (VI), en las que A, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente y Hal representa halógeno y opcionalmente los aceptores de ácidos se usan generalmente en cantidades aproximadamente equimolares. Sin embargo, también es posible usar uno o el otro componente en un mayor exceso (hasta 5 moles).

40 El procedimiento (F) se caracteriza porque los compuestos de fórmula (VIII), en la que A, B, Q¹, Q², W, X, Y, Z y R⁸ tienen el significado indicado anteriormente, se someten a una condensación intramolecular en presencia de una base.

Como diluyentes pueden usarse en el procedimiento (F) de acuerdo con la invención todos los disolventes orgánicos inertes con respecto a los participantes en la reacción. Preferentemente pueden usarse hidrocarburos, tales como tolueno y xileno y también éteres, tales como dibutil éter, tetrahidrofurano, dioxano, glicol dimetil éter y diglicol dimetil éter y también disolventes polares, tales como colidina, dimetil sulfóxido, sulfolano, dimetilformamida y N-metil-pirrolidona. Adicionalmente, es posible usar alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, iso-propanol, butanol, isobutanol, terc-butanol.

Como bases (agentes de desprotonación) pueden usarse cuando se realiza el procedimiento (F) de acuerdo con la invención todos los aceptores de protones habituales. Preferentemente pueden usarse óxidos, hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, tales como hidróxido sódico, hidróxido potásico, óxido de magnesio, óxido de calcio, carbonato sódico, carbonato potásico y carbonato cálcico, que pueden usarse también en presencia de un catalizador de transferencia de fase, como por ejemplo cloruro de trietilbencilamonio, bromuro de

tetrabutilamonio, Adogen 464 (cloruro de metiltrialquil(C_8 - C_{10})amonio) o TDA 1 (tris(metoxietoxietil)amina). Además, pueden usarse metales alcalinos tales como sodio o potasio. Adicionalmente, pueden usarse aminas e hidruros de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, tales como amida sódica, hidruro sódico e hidruro cálcico, y adicionalmente también alcóxidos de metales alcalinos, tales como metóxido sódico, etóxido sódico y terc-butóxido potásico.

Las temperaturas de reacción cuando se realiza el procedimiento (F) de acuerdo con la invención pueden variar dentro de un intervalo más amplio. En general se trabaja a temperaturas entre -75 °C y 250 °C, preferentemente entre -50 °C y 150 °C.

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

5

25

30

40

45

Cuando se realiza el procedimiento (F) de acuerdo con la invención, los componentes de reacción de la fórmula (VIII) y las bases de desprotonación generalmente se usan en cantidades aproximadamente equimolares. Sin embargo, también es posible usar uno o el otro componente en un mayor exceso (hasta 3 moles).

El procedimiento (G) se caracteriza porque los compuestos de fórmula (IX), en la que A, B, Q⁵, Q⁶, U, W, X, Y, Z y R⁸ tienen el significado indicado anteriormente, se someten a una condensación intramolecular en presencia de bases.

15 Como diluyentes pueden usarse en el procedimiento (G) de acuerdo con la invención todos los disolventes orgánicos inertes con respecto a los participantes en la reacción. Preferentemente pueden usarse hidrocarburos, tales como tolueno y xileno y también éteres, tales como dibutil éter, tetrahidrofurano, dioxano, glicol dimetil éter y diglicol dimetil éter y también disolventes polares, tales como dimetil sulfóxido, sulfolano, dimetilformamida y N-metil-pirrolidona. Adicionalmente, es posible usar alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, iso-propanol, butanol, iso-butanol. terc-butanol.

Como bases (agentes de desprotonación) pueden usarse cuando se realiza el procedimiento (G) de acuerdo con la invención todos los aceptores de protones habituales.

Preferentemente pueden usarse óxidos, hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, tales como hidróxido sódico, hidróxido potásico, óxido de magnesio, óxido de calcio, carbonato sódico, carbonato potásico y carbonato cálcico, que también pueden usarse en presencia de catalizadores de transferencia de fase, como por ejemplo cloruro de trietilbencilamonio, bromuro de tetrabutilamonio, Adogen 464 (cloruro de metiltrialquil(C₈-C₁₀)amonio) o TDA 1 (tris(metoxietoxietil)amina). Además, pueden usarse también metales alcalinos tales como sodio o potasio. Adicionalmente, pueden usarse aminas e hidruros de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, tales como amida sódica, hidruro sódico e hidruro cálcico y adicionalmente también alcóxidos de metales alcalinos, tales como metóxido sódico, etóxido sódico y terc-butóxido potásico.

Las temperaturas de reacción cuando se realiza el procedimiento (G) de acuerdo con la invención pueden variar dentro de un intervalo más amplio. En general se trabaja a temperaturas entre 0 °C y 250 °C, preferentemente entre 50 °C y 150 °C.

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

Cuando se realiza el procedimiento (G) de acuerdo con la invención, los componentes de reacción de fórmula (IX) y las bases de desprotonación generalmente se usan en cantidades aproximadamente equimolares. Sin embargo, también es posible usar uno o el otro componente en un mayor exceso (hasta 3 moles).

El procedimiento $(H-\alpha)$ de acuerdo con la invención se caracteriza porque las hidrazinas de fórmula (X) o las sales de estos compuestos se hacen reaccionar con haluros de cetenoílo de fórmula (VI) en presencia de un diluyente y opcionalmente en presencia de un aceptor de ácidos.

Como diluyentes pueden usarse en el procedimiento $(H-\alpha)$ de acuerdo con la invención todos los disolventes orgánicos inertes. Preferentemente pueden usarse hidrocarburos opcionalmente clorados, como por ejemplo mesitileno, clorobenceno y diclorobenceno, tolueno, xileno, además éteres, tales como dibutil éter, glicol dimetil éter, diglicol dimetil éter y difeniletano y también disolventes polares, tales como dimetil sulfóxido, sulfolano, dimetilformamida o N-metil-pirrolidona.

Como aceptores de ácidos pueden usarse cuando se realiza la variante del procedimiento $(H-\alpha)$ de acuerdo con la invención todos los aceptores de ácidos habituales.

Preferentemente pueden usarse aminas terciarias, tales como trietilamina, piridina, diazabiciclooctano (DABCO), diazabicicloundecano (DBU), diazabiciclononeno (DBN), base de Hünig y N,N-dimetil-anilina.

50 Las temperaturas de reacción cuando se realiza la variante del procedimiento (H- α) de acuerdo con la invención pueden variar dentro de un intervalo más amplio. Será apropiado trabajar a temperaturas entre 0 °C y 250 °C, preferentemente entre 50 °C y 220 °C.

El procedimiento (H-α) de acuerdo con la invención se realiza apropiadamente a presión atmosférica.

5

20

25

30

40

45

50

Cuando se realiza el procedimiento $(H-\alpha)$ de acuerdo con la invención, los componentes de reacción de las fórmulas (VI) y (X) en las que A, D, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente y Hal representa halógeno, y opcionalmente los aceptores de ácidos, se usan generalmente en cantidades aproximadamente equimolares. Sin embargo, también es posible usar uno o el otro componente en un mayor exceso (hasta 5 moles).

El procedimiento $(H-\beta)$ se caracteriza porque las hidrazinas de fórmula (X) o las sales de este compuesto, en las que A y D tienen los significados indicados anteriormente, se someten a una condensación con ésteres malónicos o malonamidas de fórmula (XI) en la que cada U^1 , W, X, Y, Z y R^8 tienen el significado indicado anteriormente, en presencia de una base.

Como diluyentes pueden usarse en el procedimiento (H-β) de acuerdo con la invención todos los disolventes orgánicos inertes. Preferentemente pueden usarse hidrocarburos opcionalmente halogenados, tales como tolueno, xileno, mesitileno, clorobenceno y diclorobenceno y también éteres, tales como dibutil éter, tetrahidrofurano, dioxano, difenil éter, glicol dimetil éter y diglicol dimetil éter y también disolventes polares, tales como dimetil sulfóxido, sulfolano, dimetilformamida, dimetilacetamida y N-metil-pirrolidona y también alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, iso-propanol, butanol, iso-butanol y terc-butanol.

Como bases (agentes de desprotonación) pueden usarse cuando se realiza el procedimiento $(H-\beta)$ de acuerdo con la invención todos los aceptores de protones habituales. Preferentemente pueden usarse óxidos, hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, tales como hidróxido sódico, hidróxido potásico, óxido de magnesio, óxido de calcio, carbonato sódico, carbonato potásico y carbonato cálcico, que también pueden usarse en presencia de catalizadores de transferencia de fase, como por ejemplo cloruro de trietilbencilamonio, bromuro de tetrabutilamonio, Adogen 464 (= cloruro de metiltrialquil(C_8 - C_{10})amonio) o TDA 1 (= tris(metoxietoxietil)amina). Adicionalmente, es posible usar metales alcalinos tales como sodio o potasio. También es posible usar amidas e hidruros de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, tales como amida sódica, hidruro sódico e hidruro cálcico y adicionalmente también alcóxidos de metales alcalinos, tales como metóxido sódico, etóxido sódico y terc-butóxido potásico.

También es posible usar aminas terciarias, tales como trietilamina, piridina, diazabiciclooctano (DABCO), diazabicicloundecano (DBU), diazabiciclononeno (DBN), base de Hünig y N,N-dimetil-anilina.

Las temperaturas de reacción cuando se realiza el procedimiento (H-β) de acuerdo con la invención pueden variar dentro de un intervalo más amplio. En general se trabaja a temperaturas entre 0 °C y 280 °C, preferentemente entre 50 °C y 180 °C.

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

Cuando se realiza el procedimiento (H- β) de acuerdo con la invención, los componentes de reacción de las fórmulas (XI) y (X) se usan generalmente en cantidades aproximadamente equimolares. Sin embargo, también es posible usar uno o el otro componente en un mayor exceso (hasta 3 moles).

35 El procedimiento (H-γ) se caracteriza porque los compuestos de fórmula (XII), en la que A, D, W, X, Y, Z y R⁸ tienen los significados indicados anteriormente, se someten a una condensación intramolecular en presencia de una base.

Como diluyentes pueden usarse en el procedimiento $(H-\gamma)$ de acuerdo con la invención todos los disolventes orgánicos inertes. Preferentemente pueden usarse hidrocarburos, tales como tolueno y xileno, y también éteres, tales como dibutil éter, tetrahidrofurano, dioxano, glicol dimetil éter y diglicol dimetil éter y también disolventes polares, tales como dimetil sulfóxido, sulfolano, dimetilformamida y N-metil-pirrolidona y también alcoholes, tales como metanol, etanol, propanol, iso-propanol, butanol, iso-butanol y terc-butanol.

Como bases (agentes de desprotonación) pueden usarse cuando se realiza el procedimiento (H-γ) de acuerdo con la invención todos los aceptores de protones habituales. Preferentemente pueden usarse óxidos, hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos tales como hidróxido sódico, hidróxido potásico, óxido de magnesio, óxido de calcio, carbonato sódico, carbonato potásico y carbonato cálcico, que también pueden usarse en presencia de catalizadores de transferencia de fase, como por ejemplo cloruro de trietilbencilamonio, bromuro de tetrabutilamonio, Adogen 464 (= cloruro de metiltrialquil(C₈-C₁₀)amonio) o TDA 1 (= tris(metoxietoxietil)amina). Adicionalmente, es posible usar metales alcalinos tales como sodio o potasio. También es posible usar amidas e hidruros de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, tales como amida sódica, hidruro sódico e hidruro cálcico y adicionalmente también alcóxidos de metales alcalinos, tales como metóxido sódico, etóxido sódico y terc-butóxido potásico.

Las temperaturas de reacción cuando se realiza el procedimiento (H- γ) de acuerdo con la invención pueden variar dentro de un intervalo más amplio. En general se trabaja a temperaturas entre 0 °C y 250 °C, preferentemente entre 50 °C y 150 °C.

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

5

30

35

55

Cuando se realiza el procedimiento $(H-\gamma)$ de acuerdo con la invención, los componentes de reacción de la fórmula (XII) y las bases de desprotonación se usan generalmente en cantidades de aproximadamente el doble de las cantidades equimolares. Sin embargo, también es posible usar uno o el otro componente en un mayor exceso (hasta 3 moles).

El procedimiento (I) se caracteriza porque los compuestos de fórmula (XIII), en la que A, B, D, Q¹, Q², W, X, Y, Z y R⁸ tienen los significados indicados anteriormente, se someten a una condensación intramolecular en presencia de una base.

Como diluyentes pueden usarse en el procedimiento (I) de acuerdo con la invención todos los disolventes orgánicos inertes. Preferentemente pueden usarse hidrocarburos, tales como tolueno y xileno y también éteres, tales como dibutil éter, tetrahidrofurano, dioxano, glicol dimetil éter y diglicol dimetil éter y también disolventes polares, tales como dimetil sulfóxido, sulfolano, dimetilformamida y N-metil-pirrolidona y también alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, iso-propanol, butanol, iso-butanol y terc-butanol.

Como bases (agentes de desprotonación) pueden usarse cuando se realiza el procedimiento (I) de acuerdo con la invención todos los aceptores de protones habituales. Preferentemente pueden usarse óxidos, hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, tales como hidróxido sódico, hidróxido potásico, óxido de magnesio, óxido de calcio, carbonato sódico, carbonato potásico y carbonato cálcico que también pueden usarse en presencia de catalizadores de transferencia de fase, como por ejemplo cloruro de trietilbencilamonio, bromuro de tetrabutilamonio, Adogen 464 (= cloruro de metiltrialquil(C₈-C₁₀)amonio) o TDA 1 (= tris(metoxietoxietil)amina).

Adicionalmente, es posible usar metales alcalinos tales como sodio o potasio. También es posible usar amidas e hidruros de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, tales como amida sódica, hidruro sódico e hidruro cálcico y adicionalmente también alcóxidos de metales alcalinos, tales como metóxido sódico, etóxido sódico y terc-butóxido potásico.

Las temperaturas de reacción cuando se realiza el procedimiento (I) de acuerdo con la invención pueden variar dentro de un intervalo más amplio. En general se trabaja a temperaturas entre -80 °C y 180 °C, preferentemente entre -50 °C y 120 °C.

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

Cuando se realiza el procedimiento (I) de acuerdo con la invención, los componentes de reacción de fórmula (XIII) y las bases de desprotonación se usan generalmente en cantidades de aproximadamente el doble de las cantidades equimolares. Sin embargo, también es posible usar uno o el otro componente en un mayor exceso (hasta 3 moles).

El procedimiento (J) se caracteriza porque los compuestos de fórmula (XIV), en la que cada A, B, Q^1 , Q^2 , W, X, Y, Z y R^8 tienen los significados indicados anteriormente, se someten a una condensación intramolecular en presencia de una base.

Como diluyentes pueden usarse en el procedimiento (J) de acuerdo con la invención todos los disolventes orgánicos inertes. Preferentemente pueden usarse hidrocarburos, tales como tolueno y xileno y también éteres, tales como dibutil éter, tetrahidrofurano, dioxano, glicol dimetil éter y diglicol dimetil éter y también disolventes polares, tales como dimetil sulfóxido, sulfolano, dimetilformamida y N-metil-pirrolidona y también alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, iso-propanol, butanol, iso-butanol y terc-butanol.

Como bases (agentes de desprotonación) pueden usarse cuando se realiza el procedimiento (J) de acuerdo con la invención todos los aceptores de protones habituales. Preferentemente pueden usarse óxidos, hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, tales como hidróxido sódico, hidróxido potásico, óxido de magnesio, óxido de calcio, carbonato sódico, carbonato potásico y carbonato cálcico que también pueden usarse en presencia de catalizadores de transferencia de fase, como por ejemplo cloruro de trietilbencilamonio, bromuro de tetrabutilamonio, Adogen 464 (= cloruro de metiltrialquil(C₈-C₁₀)amonio) o TDA 1 (= tris(metoxietoxietil)amina).

45 Adicionalmente, es posible usar metales alcalinos tales como sodio o potasio. También es posible usar amidas e hidruros de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, tales como amida sódica, hidruro sódico e hidruro cálcico y adicionalmente también alcóxidos de metales alcalinos, tales como metóxido sódico, etóxido sódico y terc-butóxido potásico.

Las temperaturas de reacción cuando se realiza el procedimiento (J) de acuerdo con la invención pueden variar dentro de un intervalo más amplio. En general se trabaja a temperaturas entre 0 °C y 250 °C, preferentemente entre 50 °C y 150 °C.

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

Cuando se realiza el procedimiento (J) de acuerdo con la invención, los componentes de reacción de fórmula (XIV) y las bases de desprotonación se usan generalmente en cantidades de aproximadamente el doble de las cantidades equimolares. Sin embargo, también es posible usar uno o el otro componente en un mayor exceso (hasta 3 moles).

El procedimiento (K) se caracteriza porque los compuestos de fórmula (XV), en la que A, B, D, W, X, Y, Z y R⁸ tienen los significados indicados anteriormente, se someten a una condensación intramolecular en presencia de una base.

Como diluyentes pueden usarse en el procedimiento (K) de acuerdo con la invención todos los disolventes orgánicos inertes. Preferentemente pueden usarse hidrocarburos, tales como tolueno y xileno y también éteres, tales como dibutil éter, tetrahidrofurano, dioxano, glicol dimetil éter y diglicol dimetil éter y también disolventes polares, tales como dimetil sulfóxido, sulfolano, dimetilformamida y N-metil-pirrolidona y también alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, iso-propanol, butanol, iso-butanol y terc-butanol.

Como bases (agentes de desprotonación) pueden usarse cuando se realiza el procedimiento (K) de acuerdo con la invención todos los aceptores de protones habituales. Preferentemente pueden usarse óxidos, hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos tales como hidróxido sódico, hidróxido potásico, óxido de magnesio, óxido de calcio, carbonato sódico, carbonato potásico y carbonato cálcico que también pueden usarse en presencia de catalizadores de transferencia de fase, como por ejemplo cloruro de trietilbencilamonio, bromuro de tetrabutilamonio, Adogen 464 (= cloruro de metiltrialquil(C₈-C₁₀)amonio) o TDA 1 (= tris(metoxietoxietil)amina). Adicionalmente, es posible usar metales alcalinos tales como sodio o potasio. También es posible usar amidas e hidruros de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, tales como amida sódica, hidruro sódico e hidruro cálcico y adicionalmente también alcóxidos de metales alcalinos, tales como metóxido sódico, etóxido sódico y terc-butóxido potásico.

Cuando se realiza el procedimiento (K) de acuerdo con la invención, las temperaturas de reacción pueden variar dentro de un intervalo más amplio. En general se trabaja a temperaturas entre -78 °C y 250 °C, preferentemente entre 0 °C y 150 °C.

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

5

10

15

20

30

35

40

45

55

Cuando se realiza el procedimiento (K) de acuerdo con la invención, los componentes de reacción de la fórmula (XV) y las bases de desprotonación se usan generalmente en cantidades de aproximadamente el doble de las cantidades equimolares. Sin embargo, también es posible usar uno o el otro componente en un mayor exceso (hasta 3 moles).

25 El procedimiento (L-α) se caracteriza porque los compuestos de las fórmulas (I-1-a) a (I-11-a) se hacen reaccionar en cada caso con haluros de carbonilo de fórmula (XVI), opcionalmente en presencia de un diluyente y opcionalmente en presencia de un aglutinante de ácidos.

Como diluyentes pueden usarse en el procedimiento (L- α) de acuerdo con la invención todos los disolventes inertes con respecto a los haluros de ácido. Preferentemente pueden usarse hidrocarburos, tales como bencina, benceno, tolueno, xileno y tetralina, y también hidrocarburos halogenados, tales como cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno y o-diclorobenceno y también cetonas, tales como acetona y metil isopropil cetona y adicionalmente éteres, tales como dietil éter, tetrahidrofurano y dioxano y adicionalmente ésteres carboxílicos, tales como acetato de etilo y también disolventes fuertemente polares tales como dimetil sulfóxido y sulfolano. Si la estabilidad frente a la hidrólisis del haluro de ácido lo permite, la reacción puede realizarse también en presencia de agua.

Como aglutinantes de ácidos se tienen en consideración en la reacción según el procedimiento de acuerdo con la invención (L- α) todos los aceptores de ácidos habituales. Preferentemente pueden usarse aminas terciarias, tales como trietilamina, piridina, diazabiciclooctano (DABCO), diazabicicloundecano (DBU), diazabiciclononeno (DBN), base de Hünig y N,N-dimetil-anilina y también óxidos de metales alcalinotérreos, tales como óxido de magnesio y calcio y también carbonatos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, tales como carbonato sódico, carbonato potásico y carbonato cálcico y también hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido sódico e hidróxido potásico.

Las temperaturas de reacción en el procedimiento (L- α) de acuerdo con la invención pueden variar dentro de un intervalo más amplio. En general se trabaja a temperaturas entre -20 °C y +150 °C, preferentemente entre 0 °C y 100 °C.

50 El procedimiento (L-β) se caracteriza porque los compuestos de las fórmulas (I-1-a) a (I-11-a) se hacen reaccionar con anhídridos carboxílicos de fórmula (XVII), opcionalmente en presencia de un diluyente y opcionalmente en presencia de un aquitinante de ácidos.

Como diluyentes pueden usarse en el procedimiento (L- β) de acuerdo con la invención aquellos diluyentes que se consideran también preferentemente cuando se usan los haluros de ácido. Por otro lado, un anhídrido carboxílico usado en exceso puede funcionar simultáneamente como diluyente.

Como aglutinantes de ácidos añadidos opcionalmente en el procedimiento $(L-\beta)$ se tienen en cuenta preferentemente aquellos aglutinantes de ácidos que se consideran también preferentemente cuando se usan haluros de ácido.

Las temperaturas de reacción en el procedimiento (L-β) de acuerdo con la invención pueden variar dentro de un intervalo más amplio. En general se trabaja a temperaturas entre -20 °C y +150 °C, preferentemente entre 0 °C y 100 °C.

5

10

15

20

25

35

50

Cuando se realiza el procedimiento ($L\beta$) de acuerdo con la invención, cada uno de los materiales de partida de las fórmulas (I-1-a) y el anhídrido carboxílico de la fórmula (XVII) generalmente se usa en cantidades aproximadamente equivalentes. Sin embargo, también es posible usar el anhídrido carboxílico en un mayor exceso (hasta 5 moles). El tratamiento se efectúa por procedimientos habituales.

En general se procede de modo que el diluyente y el anhídrido carboxílico presente en exceso y el ácido carboxílico formado se retiran por destilación o por lavado con un disolvente orgánico o con agua.

El procedimiento (M) se caracteriza porque los compuestos de las fórmulas (I-1-a) a (I-11-a), en cada caso, se hacen reaccionar con ésteres clorofórmicos o tioésteres clorofórmicos de fórmula (XVIII), opcionalmente en presencia de un diluyente y opcionalmente en presencia de un aglutinante de ácidos.

Como aglutinantes de ácidos se tienen en consideración en la reacción en el procedimiento (M) de acuerdo con la invención todos los aceptores de ácidos habituales. Preferentemente pueden usarse aminas terciarias, tales como trietilamina, piridina, DABCO, DBU, DBA, base de Hünig y N,N-dimetil-anilina y también óxidos de metales alcalinotérreos tales como óxido de magnesio y óxido de calcio y también carbonatos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, tales como carbonato sódico, carbonato potásico y carbonato cálcico y también hidróxidos de metales alcalinos, tales como hidróxido sódico e hidróxido potásico.

Como diluyentes pueden usarse en el procedimiento (M) de acuerdo con la invención todos los disolventes que sean inertes con respecto a los ésteres clorofórmicos o tioésteres clorofórmicos. Preferentemente pueden usarse hidrocarburos tales como bencina, benceno, tolueno, xileno y tetralina, y también hidrocarburos halogenados, tales como cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno y o-diclorobenceno y también cetonas tales como acetona y metil isopropil cetona y también éteres, tales como dietil éter, tetrahidrofurano y dioxano y adicionalmente ésteres carboxílicos tales como acetato de etilo y también disolventes fuertemente polares tales como dimetil sulfóxido y sulfolano.

Cuando se realiza el procedimiento (M) de acuerdo con la invención, las temperaturas de reacción pueden variar dentro de un intervalo más amplio. Si el procedimiento se realiza en presencia de un diluyente y un aglutinante de ácidos, las temperaturas de reacción generalmente son entre -20 °C y +100 °C, preferentemente entre 0 °C y 50 °C.

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

Cuando se realiza el procedimiento (M) de acuerdo con la invención, cada uno de los materiales de partida de las fórmulas (I-1-a) a (I-1-a) y el correspondiente éster clorofórmico o tioéster clorofórmico de fórmula (XVIII) se emplea generalmente en cantidades aproximadamente equivalentes. Sin embargo, también es posible usar un componente o el otro en un mayor exceso (hasta 2 moles). El tratamiento se realiza por procedimientos habituales. En general se procede de modo que las sales precipitadas se retiran y la mezcla de reacción que permanece se concentra retirando el diluyente a presión reducida.

El procedimiento (N) de acuerdo con la invención se caracteriza porque los compuestos de las fórmulas (I-1-a) a (I-40 11-a), en cada caso, se hacen reaccionar con los compuestos de fórmula (XIX) en presencia de un diluyente y opcionalmente en presencia de un aglutinante de ácidos.

En el procedimiento de preparación (N), se hace reaccionar aproximadamente 1 mol de éster cloromonotiofórmico o éster cloroditiofórmico de fórmula (XIX) por mol del compuesto de partida de las fórmulas (I-1-a) a (I-11-a) a de 0 a 120 °C, preferentemente a de 20 a 60 °C.

45 Como diluyentes que se añaden opcionalmente se tienen en cuenta todos los disolventes orgánicos polares inertes, tales como éteres, amidas, sulfonas, sulfóxidos y también alcanos halogenados.

Preferentemente se usan dimetil sulfóxido, tetrahidrofurano, dimetilformamida o cloruro de metileno.

Si, en una realización preferente, la sal enolato de los compuestos (I-1-a) a (I-11-a) se prepara por adición de agentes de desprotonación fuertes, como por ejemplo hidruro sódico o terc-butóxido potásico, puede prescindirse de la adición adicional de aglutinantes de ácidos.

Si se usan aglutinantes de ácidos, éstos son bases orgánicas o inorgánicas habituales, a modo de ejemplo se mencionan hidróxido sódico, carbonato sódico, carbonato potásico, piridina, trietilamina.

La reacción puede realizarse a presión atmosférica o a presión elevada, dándose preferencia al trabajo a presión atmosférica. El tratamiento se realiza por procedimientos habituales.

El procedimiento (O) de acuerdo con la invención se caracteriza porque los compuestos de las fórmulas (I-1-a) a (I-11-a), en cada caso, se hacen reaccionar con cloruros de sulfonilo de fórmula (XX), opcionalmente en presencia de un diluyente y opcionalmente en presencia de un aglutinante de ácidos.

En el procedimiento de preparación (O), se hace reaccionar aproximadamente 1 mol de cloruro de sulfonilo de fórmula (XX) por mol de compuesto de partida de las fórmulas (I-1-a) a (I-11-a) a de -20 a 150 °C, preferentemente a de 20 a 70 °C.

Como diluyentes que se añaden opcionalmente se tienen en cuenta todos los disolventes orgánicos polares inertes, tales como éteres, amidas, nitrilos, sulfonas, sulfóxidos o hidrocarburos halogenados, tales como cloruro de metileno.

Preferentemente se usan dimetil sulfóxido, tetrahidrofurano, dimetilformamida, cloruro de metileno.

5

15

25

35

50

Si, en una realización preferente, la sal enolato de los compuestos (I-1-a) a (I-11-a) se prepara por adición de agentes de desprotonación fuertes (como por ejemplo, hidruro sódico o terc-butóxido potásico), puede prescindirse de la adición adicional de aglutinantes de ácidos.

Si se usan aglutinantes de ácidos, éstos son bases orgánicas o inorgánicas habituales, a modo de ejemplo se mencionan hidróxido sódico, carbonato sódico, carbonato potásico, piridina, trietilamina.

La reacción puede realizarse a presión atmosférica o a presión elevada y se realiza preferentemente a presión atmosférica. El tratamiento se realiza por procedimientos habituales.

El procedimiento (P) de acuerdo con la invención se caracteriza porque los compuestos de las fórmulas (I-1-a) a (I-1-a) se hacen reaccionar en cada caso con compuestos de fósforo de fórmula (XXI), opcionalmente en presencia de un diluyente y opcionalmente en presencia de un aglutinante de ácidos.

En el procedimiento de preparación (P), para obtener los compuestos de las fórmulas (I-1-e) a (I-11-e), se hacen reaccionar de 1 a 2, preferentemente de 1 a 1,3 moles de compuestos de fósforo de fórmula (XXI) por 1 mol de los compuestos (I-1-a) a (I-11-a), a temperaturas entre -40 °C y 150 °C, preferentemente entre -10 y 110 °C.

Como diluyentes que se añaden opcionalmente se tienen en cuenta todos los disolventes orgánicos polares inertes, tales como éteres, amidas, nitrilos, alcoholes, sulfuros, sulfonas, sulfóxidos, etc.

Preferentemente se usan acetonitrilo, dimetil sulfóxido, tetrahidrofurano, dimetilformamida, cloruro de metileno.

Como aglutinantes de ácidos que se añaden opcionalmente se tienen en cuenta bases orgánicas o inorgánicas habituales, tales como hidróxidos, carbonatos o aminas. A modo de ejemplo se mencionan hidróxido sódico, carbonato sódico, carbonato potásico, piridina, trietilamina.

La reacción puede realizarse a presión atmosférica o a presión elevada y se realiza preferentemente a presión atmosférica. El tratamiento se realiza por procedimientos habituales de la química orgánica. Los productos finales resultantes se purifican preferentemente por cristalización, purificación cromatográfica o por la denominada "destilación incipiente", es decir, retirada de los componentes volátiles a presión reducida.

El procedimiento (Q) se caracteriza porque los compuestos de las fórmulas (I-1-a) a (I-11-a) se hacen reaccionar con hidróxidos metálicos o alcóxidos metálicos de fórmula (XXII) o aminas de fórmula (XXII), opcionalmente en presencia de un diluyente.

Como diluyentes pueden usarse en el procedimiento (Q) de acuerdo con la invención preferentemente éteres, tales como tetrahidrofurano, dioxano, dietil éter, o también alcoholes, tales como metanol, etanol, iso-propanol y también agua.

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

Las temperaturas de reacción son generalmente entre -20 °C y 100 °C, preferentemente entre 0 °C y 50 °C.

El procedimiento (R) de acuerdo con la invención se caracteriza porque los compuestos de las fórmulas (I-1-a) a (I-45 11-a) se hacen reaccionar en cada caso con (R-α) compuestos de fórmula (XXIV), opcionalmente en presencia de un diluyente y opcionalmente en presencia de un catalizador o (R-β) con compuestos de fórmula (XXV), opcionalmente en presencia de un diluyente y opcionalmente en presencia de un aglutinante de ácidos.

En el procedimiento de preparación (R- α), se hace reaccionar aproximadamente 1 mol de isocianato de fórmula (XXIV) por mol del compuesto de partida de las fórmulas (I-1-a) a (I-1-a), a de 0 a 100 °C, preferentemente a de 20 a 50 °C.

Como diluyentes que se añaden opcionalmente se tienen en cuenta todos los disolventes orgánicos inertes, tales como ésteres, amidas, nitrilos, sulfonas, sulfóxidos.

Opcionalmente, pueden añadirse catalizadores para acelerar la reacción. Como catalizadores pueden usarse, muy ventajosamente, compuestos de organoestaño, como por ejemplo dilaurato de dibutilestaño. La reacción se realiza preferentemente a presión atmosférica.

En el procedimiento de preparación (R- β), se hace reaccionar aproximadamente 1 mol de cloruro de carbamoílo de la fórmula (XXV) por mol del compuesto de partida de las fórmulas (I-1-a) a (I-11-a), a de -20 a 150 °C, preferentemente a de 0 a 70 °C.

Como diluyentes que se añaden opcionalmente se tienen en cuenta todos los disolventes orgánicos polares inertes, tales como éteres, amidas, sulfonas, sulfóxidos o hidrocarburos halogenados.

Preferentemente se usan dimetil sulfóxido, tetrahidrofurano, dimetilformamida o cloruro de metileno.

5

10

25

35

40

45

50

Si, en una forma de realización preferente, la sal enolato de los compuestos (I-1-a) a (I-11-a) se prepara por adición de agentes de desprotonación (como por ejemplo, hidruro sódico o terc-butóxido potásico), puede prescindirse de la adición adicional de aglutinantes de ácidos.

Si se usan aglutinantes de ácidos, entonces se tienen en cuenta bases orgánicas o inorgánicas habituales, a modo de ejemplo se mencionan hidróxido sódico, carbonato sódico, carbonato potásico, trietilamina o piridina.

La reacción puede realizarse a presión atmosférica o a presión elevada y se realiza preferentemente a presión atmosférica. El tratamiento se realiza por procedimientos habituales.

El procedimiento (S) se caracteriza porque los compuestos de las fórmulas (I-1') a (I-11'), en las que A, B, D, G, Q¹, 20 Q², U, Q⁵, Q⁶, W, X e Y tienen los significados indicados anteriormente y Z' representa preferentemente bromo o yodo, se hacen reaccionar con alcoholes de fórmula ZOH, en la que Z tiene el significado indicado anteriormente, en presencia de una base y de una sal de Cu(I) (por ejemplo, CuBr o CuI).

Como diluyentes pueden usarse en el procedimiento (S) de acuerdo con la invención todos los disolventes orgánicos inertes con respecto a los participantes en la reacción. Preferentemente pueden usarse hidrocarburos, tales como tolueno y xileno y también éteres, tales como dibutil éter, tetrahidrofurano, dioxano, glicol dimetil éter y diglicol dimetil éter y también disolventes polares, tales como colidina, dimetil sulfóxido, sulfolano, dimetilformamida, dimetilacetamida y N-metil-pirrolidona, esteres tales como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo y alcoholes de fórmula WOH, como por ejemplo metanol, etanol, propanol, iso-propanol, butanol e iso-butanol.

Como bases (agentes de desprotonación) pueden usarse cuando se realiza el procedimiento (S) de acuerdo con la invención todos los aceptores de protones habituales. Preferentemente pueden usarse metales alcalinos tales como sodio o potasio. Adicionalmente, es posible usar amidas e hidruros de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, tales como amida sódica, hidruro sódico e hidruro cálcico y también preferentemente alcóxidos de metales alcalinos, tales como metóxido sódico, etóxido sódico, isopropóxido sódico, terc-butóxido sódico y terc-butóxido potásico.

La temperatura de reacción cuando se realiza el procedimiento (S) de acuerdo con la invención pueden variar dentro de un intervalo más amplio. En general se trabaja a temperaturas entre 0 °C y 250 °C, preferentemente entre 50 °C y 150 °C.

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

Cuando se realiza el procedimiento (S) de acuerdo con la invención, el componente de reacción de la fórmula (I-1') a (I-11') generalmente se hace reaccionar con un exceso de los alcoholes ZOH y de las bases de hasta 20 moles, preferentemente de 3 a 5 moles. Las sales de cobre (I) generalmente se usan en cantidades catalíticas; de 0,001 a 0,5 moles, preferentemente de 0,01 a 0,2 moles. Sin embargo, también es posible usarlos en cantidades equimolares.

Los principios activos de acuerdo con la invención son adecuados, dada una buena compatibilidad con la planta, toxicidad favorable para animales de sangre caliente y buena compatibilidad medioambiental, para la protección de las plantas y órganos de la planta, para aumentar la producción de las cosechas, mejorar la calidad de las cosechas y para controlar las plagas de animales, especialmente insectos, arácnidos, helmintos, nematodos y moluscos, que se encuentran en la agricultura, horticultura, cría de animales, bosques, jardines e instalaciones de ocio, para la protección de productos y materiales almacenados y en el sector sanitario. Preferentemente pueden usarse como agentes fitosanitarios. Son activos frente a especies sensibles y resistentes normalmente y frente a todas o algunas fases del desarrollo. Las plagas mencionadas anteriormente incluyen:

del filo Moluscos, por ejemplo de la clase de los Lamelibranquios, por ejemplo Dreissena spp.

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

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

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

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

5

10

20

25

50

55

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

Del orden de los Colémbolos, por ejemplo Onychiurus armatus.

Del orden de los Diplópodos, por ejemplo Blaniulus guttulatus.

15 Del orden de los Zigentomos, por ejemplo Lepisma saccharina, Thermobia doméstica.

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

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

Del orden de Heterópteros, por ejemplo, Anasa tristis, Antestiopsis spp., Boisea spp., Blissus spp., Calocoris spp., Campylomma livida, Cavelerius spp., Cimex lectularius, Collaria spp., Creontiades dilutus, Dasynus piperis, Dichelops furcatus, Diconocoris hewetti, Dysdercus spp., Euschistus spp., Eurygaster spp., Heliopeltis spp., Horcias nobilellus, Leptocorisa spp., Leptoglossus phyllopus, Lygus spp., Macropes excavatus, Miridae, Monalonion atratum, Nezara spp., Oebalus spp., Pentomidae, Piesma quadrata, Piezodorus spp., Psallus spp., Pseudacysta persea, Rhodnius spp., Sahlbergella singularis, Scaptocoris castanea, Scotinophora spp., Stephanitis nashi, Tibraca spp., Triatoma spp.

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

Del orden de los Homópteros, por ejemplo Acyrthosipon spp., Acrogonia spp., Aeneolamia spp., Agonoscena spp., 30 Aleurodes spp., Aleurolobus barodensis, Aleurothrixus spp., Amrasca spp., Anuraphis cardui, Aonidiella spp., Aphanostigma piri, Aphis spp., Arboridia apicalis, Aspidiella spp., Aspidiotus spp., Atanus spp., Aulacorthum solani, Bemisia spp., Brachycaudus helichrysii, Brachycolus spp., Brevicoryne brassicae, Calligypona marginata, Carneocephala fulgida, Ceratovacuna lanigera, Cercopidae, Ceroplastes spp., Chaetosiphon fragaefolii, Chionaspis tegalensis, Chlorita onukii, Chromaphis juglandicola, Chrysomphalus ficus, Cicadulina mbila, Coccomytilus halli, Coccus spp., Cryptomyzus ribis, Dalbulus spp., Dialeurodes spp., Diaphorina spp., Diaspis spp., Drosicha spp., Dysaphis spp., Dysmicoccus spp., 35 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, 40 Nephotettix spp., Nilaparvata lugens, Oncometopia spp., Orthezia praelonga, Parabemisia myricae, Paratrioza spp., Parlatoria spp., Pemphigus spp., Peregrinus maidis, Phenacoccus spp., Phloeomyzus passerinii, Phorodon humuli, Phylloxera spp., Pinnaspis aspidistrae, Planococcus spp., Protopulvinaria pyriformis, Pseudaulacaspis pentagona, Pseudococcus spp., Psylla spp., Pteromalus spp., Pyrilla spp., Quadraspidiotus spp., Quesada gigas, Rastrococcus spp., Rhopalosiphum spp., Saissetia spp., Scaphoides titanus, Schizaphis graminum, Selenaspidus articulatus, Sogata spp., 45 Sogatella furcifera, Sogatodes spp., Stictocephala festina, Tenalaphara malayensis, Tinocallis caryaefoliae, Tomaspis

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

Del orden de los Coleópteros, por ejemplo Acalymma vittatum, Acanthoscelides obtectus, Adoretus spp., Agelastica alni, Agriotes spp., Alphitobius diaperinus, Amphimallon solstitialis, Anobium punctatum, Anoplophora spp., Anthonomus spp., Anthrenus spp., Apion spp., Apogonia spp., Atomaria spp., Attagenus spp., Bruchidius obtectus, Bruchus spp., Cassida spp., Cerotoma trifurcata, Ceutorrhynchus spp., Chaetocnema spp., Cleonus mendicus, Conoderus spp., Cosmopolites spp., Costelytra zealandica, Ctenicera spp., Curculio spp., Cryptorhynchus lapathi, Cylindrocopturus spp., Dermestes spp., Diabrotica spp., Dichocrocis spp., Diloboderus spp., Epilachna spp., Epitrix spp., Faustinus spp., Gibbium psylloides, Hellula undalis, Heteronychus arator, Heteronyx spp., Hylamorpha elegans, Hylotrupes bajulus, Hypera postica, Hypothenemus spp., Lachnosterna consanguinea, Lema spp., Leptinotarsa decemlineata, Leucoptera spp., Lissorhoptrus oryzophilus, Lixus spp., Luperodes spp., Lyctus spp., Megascelis spp., Melanotus spp., Meligethes aeneus, Melolontha spp., Migdolus spp., Monochamus spp., Naupactus xanthographus, Niptus hololeucus, Oryctes rhinoceros, Oryzaephilus

surinamensis, Oryzaphagus oryzae, Otiorrhynchus spp., Oxycetonia jucunda, Phaedon cochleariae, Phyllophaga spp., Phyllotreta spp., Popillia japonica, Premnotrypes spp., Prostephanus truncatus, Psylliodes spp., Ptinus spp., Rhizobius ventralis, Rhizopertha dominica, Sitophilus spp., Sphenophorus spp., Stegobium paniceum, Sternechus spp., Symphyletes spp., Tanymecus spp., Tenebrio molitor, Tribolium spp., Trogoderma spp., Tychius spp., Xylotrechus spp., Zabrus spp.

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

Del orden de los Lepidópteros, por ejemplo, Acronicta major, Adoxophyes spp., Aedia leucomelas, Agrotis spp., Alabama spp., Amyelois transitella, Anarsia spp., Anticarsia spp., Argyroploce spp., Barathra brassicae, Borbo cinnara, Bucculatrix thurberiella, Bupalus piniarius, Busseola spp., Cacoecia spp., Caloptilia theivora, Capua reticulana, Carpocapsa pomonella, Carposina niponensis, Cheimatobia brumata, Chilo spp., Choristoneura spp., Clysia ambiguella, Cnaphalocerus spp., Cnephasia spp., Conopomorpha spp., Conotrachelus spp., Copitarsia spp., Cydia spp., Dalaca noctuides, Diaphania spp., Diatraea saccharalis, Earias spp., Ecdytolopha aurantium, Elasmopalpus lignosellus, Eldana saccharina, Ephestia spp., 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., Oiketicus spp., Oria spp., Orthaga spp., Ostrinia spp., Oulema oryzae, Panolis flammea, Parnara spp., Pectinophora spp., Perileucoptera spp., Phthorimaea spp., Phyllocnistis citrella, Phyllonorycter spp., Pieris spp., Platynota stultana, Plodia interpunctella, Plusia spp., Plutella xylostella, Prays spp., Prodenia spp., Protoparce spp., Pseudaletia spp., Pseudoplusia includens, Pyrausta nubilalis, Rachiplusia nu, Schoenobius spp., Scirpophaga spp., Scotia segetum, Sesamia spp., Sparganothis spp., Spodoptera spp., Stathmopoda spp., Stomopteryx subsecivella, Synanthedon spp., Tecia solanivora, Thermesia gemmatalis, Tinea pellionella, Tineola bisselliella, Tortrix spp., Trichophaga tapetzella, Trichoplusia spp., Tuta absoluta, Virachola spp.

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

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

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

Del filo de los Platelmintos y Nematodos como animales parásitos, por ejemplo de la clase de los Helmintos, por ejemplo Ancylostoma duodenale, Ancylostoma ceylanicum, Acylostoma braziliensis, Ancylostoma spp., Ascaris spp., Brugia malayi, Brugia timori, Bunostomum spp., Chabertia spp., Clonorchis spp., Cooperia spp., Dicrocoelium spp, Dictyocaulus filaria, Diphyllobothrium latum, Dracunculus medinensis, Echinococcus granulosus, Echinococcus multilocularis, Enterobius vermicularis, Faciola spp., Haemonchus spp., Heterakis spp., Hymenolepis nana, Hyostrongulus spp., Loa Loa, Nematodirus spp., Oesophagostomum spp., Opisthorchis spp., Onchocerca volvulus, Ostertagia spp., Paragonimus spp., Schistosomen spp, Strongyloides fuelleborni, Strongyloides stercoralis, Stronyloides spp., Taenia saginata, Taenia solium, Trichinella spiralis, Trichinella nativa, Trichinella britovi, Trichinella nelsoni, Trichinella pseudopsiralis, Trichostrongulus spp., Trichuris trichuria, Wuchereria bancrofti.

Del filo de los Nematodos como plagas de vegetales, por ejemplo Aphelenchoides spp., Bursaphelenchus spp., Ditylenchus spp., Globodera spp., Heterodera spp., Longidorus spp., Meloidogyne spp., Pratylenchus spp., Radopholus similis, Trichodorus spp., Tylenchulus semipenetrans, Xiphinema spp.

Del subfilo de los Protozoos, por ejemplo Eimeria.

5

10

15

20

25

30

40

45

50

55

Si es apropiado, los compuestos de acuerdo con la invención, a determinadas concentraciones o cantidades de aplicación, también pueden usarse como herbicidas, protectores, reguladores del crecimiento o agentes para mejorar las propiedades de las plantas o como microbicidas, por ejemplo, como fungicidas, antimicóticos, bactericidas, (incluyendo agentes frente a viroides) o como agentes frente a MLO (organismos de tipo Micoplasma) y RLO (organismos de tipo Rickettsia). Si es apropiado, también pueden emplearse como intermedios o precursores para la síntesis de otros principios activos.

Todas las plantas y partes de la planta pueden tratarse de acuerdo con la invención. Por plantas debe entenderse, en el presente contexto, todas las plantas y poblaciones de plantas tales como plantas silvestres deseadas y no deseadas o plantas de cultivo (incluyendo plantas de cultivo de origen natural). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que pueden obtenerse por procedimientos convencionales de optimización y cultivo de plantas o por procedimientos biotecnológicos y modificación por ingeniería genética o por combinaciones de estos procedimientos, incluyendo las plantas transgénicas e incluyendo los cultivos de plantas protegibles o no protegibles por los derechos de los agricultores. Debe entenderse por partes de la planta todas las partes y órganos de las plantas aéreas y subterráneas, tales como brotes, hoja, flor y raíz, siendo ejemplos que pueden mencionarse, las hojas, acículas, tallos, troncos, flores, cuerpos fructíferos, frutos y semillas así como raíces, tubérculos y rizomas. Las partes de la planta también incluyen material recolectado, y material de propagación vegetativo y generativo, por ejemplo, esquejes, tubérculos, rizomas, brotes y semillas.

El tratamiento de acuerdo con la invención de las plantas y partes de la planta con los principios activos se efectúa directamente o permitiendo que los compuestos actúen en su entorno, hábitat o espacio de almacenaje por los procedimientos de tratamiento habituales, por ejemplo por inmersión, pulverización, evaporación, nebulización, dispersión, recubrimiento con pintura, inyección y en el caso de material de propagación, en particular en el caso de semillas, también mediante la aplicación de uno o más revestimientos.

Los principios activos pueden transformarse en formulaciones habituales, tales como soluciones, emulsiones, polvos humectables, suspensiones basadas en agua y aceite, polvos, partículas para espolvorear, pastas, polvos solubles, gránulos solubles, gránulos para difusión, concentrados de suspensión-emulsión, materiales naturales impregnados con el principio activo, materiales sintéticos impregnados con el principio activo, fertilizantes y microencapsulaciones en sustancias poliméricas.

Estas formulaciones se producen de una manera conocida, por ejemplo, mezclando los principios activos con diluyentes, es decir disolventes líquidos y/o vehículos sólidos, opcionalmente con el uso de tensioactivos, es decir emulsionantes y/o dispersantes y/o formadores de espumas. Las formulaciones se preparan antes o durante la aplicación en cualquier planta adecuada.

Como coadyuvantes se usan aquellas sustancias que son adecuadas para impartir al agente en sí y/o a las preparaciones derivadas del mismo (por ejemplo caldos de pulverización, recubrimientos para semillas) propiedades particulares tales como determinadas propiedades técnicas y/o también propiedades biológicas particulares. Como coadyuvantes típicos se tienen en cuenta: diluyentes, disolventes y vehículos.

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

Si el diluyente usado es agua, también es posible emplear, por ejemplo, disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Esencialmente, los disolventes líquidos adecuados son: compuestos aromáticos tales como xileno, tolueno o alquilnaftlalenos, compuestos aromáticos clorados e hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano o parafinas, por ejemplo fracciones de petróleo, aceites minerales y vegetales, alcoholes tales como butanol o glicol y también sus éteres y ésteres, cetonas tales como acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona o ciclohexanona, disolventes fuertemente polares tales como dimetil sulfóxido y también aqua.

De acuerdo con la invención, vehículo significa una sustancia orgánica o inorgánica, natural o sintética, que puede ser sólida o líquida, con la que se mezclan o combinan los principios activos para una mejor aplicabilidad, especialmente para aplicación en plantas o en las partes de la planta. El vehículo sólido o líquido es generalmente inerte y debe poder usarse en agricultura.

Como vehículos sólidos se tienen en cuenta:

10

15

20

45

50

55

por ejemplo, sales de amonio y minerales naturales molidos tales como caolín, arcilla, talco, tiza, cuarzo, attapulgita, montmorillonita o tierras de diatomeas y minerales sintéticos molidos, tales como sílice finamente dividido, alúmina y silicatos, como vehículos sólidos para gránulos se tienen en cuenta: por ejemplo, rocas naturales fraccionadas y trituradas tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita, y también gránulos sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas y gránulos de material orgánico tales como papel, serrín, cáscaras de coco, mazorcas de maíz y tallos de tabaco; como emulsionantes y/o formadores de espuma se tienen en cuenta: por ejemplo, emulsionantes no iónicos y aniónicos, tales como ésteres de ácidos grasos de polioxietileno, éteres de alcoholes grasos de polioxietileno, por ejemplo éteres de alquilaril poliglicol, alquilsufonatos, alquil sulfatos, arilsulfonatos y también hidrolizados de proteína; como dispersantes se tienen en cuenta sustancias no iónicos y/o iónicas, por ejemplo de las clases de los éteres de alcohol de POE y/o de POP, ésteres ácidos y/o POP-POE, éteres de alquilaril y/o POP-POE, aductos grasos y/o POP-POE, derivados de poliol - POE y/o -POP, aductos de azúcares o sorbitano POE y/o POP, alquil o aril sulfatos, alquil o arilsulfonatos y alquil o aril fosfatos o los correspondientes aductos éter-PO. Adicionalmente, oligopolímeros o polímeros

adecuados, por ejemplo los derivados de monómeros vinílicos, del ácido acrílico, de EO y/o PO solos o en combinación con, por ejemplo, (poli)alcoholes o (poli)aminas. También es posible emplear lignina y sus derivados de ácido sulfónico, celulosas modificadas y no modificadas, ácidos sulfónicos alifáticos y/o aromáticos y sus aductos con formaldehído.

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

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

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

También pueden estar presentes, estabilizadores, tales como estabilizadores a baja temperatura, conservantes, antioxidantes, estabilizadores lumínicos u otros agentes que mejoran la estabilidad química y/o física.

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

El principio activo de acuerdo con la invención puede usarse en sus formulaciones disponibles en el mercado y en las formas de uso, preparadas a partir de estas formulaciones, como una mezcla con otros principios activos, tales como insecticidas, atrayentes, agentes esterilizantes, bactericidas, acaricidas, nematicidas, fungicidas, sustancias reguladoras del crecimiento, herbicidas, protectores, fertilizantes o semioquímicos.

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

Cuando se usan como insecticidas, los principios activos de acuerdo con la invención pueden estar presentes adicionalmente en sus formulaciones disponibles en el mercado y en las formas de uso, preparadas a partir de estas formulaciones, como una mezcla con agentes sinérgicos. Los agentes sinérgicos son compuestos que aumentan la acción de los principios activos, sin que sea necesario que el agente sinérgico añadido sea activo en sí mismo.

Cuando se usan como insecticidas, los principios activos de la invención pueden presentarse adicionalmente en sus formulaciones disponibles en el mercado y en las formas de uso, preparadas a partir de estas formulaciones, como una mezcla con inhibidores que reducen la degradación del principio activo tras la aplicación en el entorno de la planta, en la superficie de las partes de la planta o en los tejidos de la planta.

El contenido del principio activo de las formas de uso preparadas a partir de las formulaciones disponibles en el mercado puede variar dentro de amplios límites. La concentración del principio activo de las formas de uso puede ser del 0,00000001 al 95 % en peso del principio activo, preferentemente entre el 0,00001 y el 1 % en peso.

La aplicación se realiza de una manera habitual apropiada para las formas de uso.

15

25

35

40

45

Los principios activos de acuerdo con la invención no sólo actúan frente a la plagas de plantas, plagas sanitarias y de productos almacenados, sino también en el campo de la medicina veterinaria frente parásitos animales (ecto- y endoparásitos), tales como garrapatas duras, garrapatas blandas, ácaros de la sarna, ácaros de hojas, moscas (mordedoras y lamedoras), larvas de moscas parásitas, piojos, piojos del pelo, piojos de las plumas y pulgas. Estos parásitos incluyen:

del orden de los Anopluros, por ejemplo, Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Phtirus spp., Solenopotes spp.

Del orden de los Malófagos y los subórdenes Amblicerinos e Ischnocerinos, por ejemplo, Trimenopon spp., Menopon spp., Trinoton spp., Bovicola spp., Werneckiella spp., Lepikentron spp., Damalina spp., Trichodectes spp., Felicola spp.

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

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

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

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

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

- Del orden de Actinédidos (Prostigmata) y Acarídidos (Astigmata), por ejemplo, Acarapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergates spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp.
- Los principios activos de acuerdo con la invención de fórmula (I) también son adecuados para el control de artrópodos que infectan ganado productivo agrícola, como por ejemplo ganado bovino, ovejas, cabras, caballos, cerdos, burros, camellos, búfalos, conejos, pollos, pavos, patos, gansos, abejas, otros animales de compañía, por ejemplo, perros, gatos, pájaros enjaulados, peces de acuario, y también los denominados animales de ensayo, por ejemplo hámsteres, cobayas, ratas y ratones. Controlando estos artrópodos, deberían disminuir los casos de muerte y las reducciones de la productividad (para carne, leche, lana, pieles, huevos, miel, etc.) de manera que sea posible una ganadería más económica y más fácil mediante el uso de los principios activos de acuerdo con la invención.
 - La aplicación de los principios activos de acuerdo con la invención se realiza en el campo veterinario y en la ganadería de una manera conocida por administración entérica en la forma de, por ejemplo, comprimidos, cápsulas, pociones, brebajes, gránulos, pastas, bolos, del procedimiento de alimentación a través de sonda, de supositorios, por administración parenteral, como por ejemplo por inyección (intramuscular, subcutánea, intravenosa, intraperitoneal y similares), implantes, por administración nasal, por uso dérmico en forma, por ejemplo, de inmersión o baño (dippen), pulverización (spray), vertido (pour-on y spot-on), lavado y espolvoreado y también con la ayuda de artículos moldeados que contienen el principio activo, tales como collares, marcas de orejas, marcas de cola, bandas para las extremidades, cabezales, dispositivos marcadores y similares.
- Cuando se usa para el ganado, aves de corral, animales de compañía y similares, los principios activos de fórmula (I) puede usarse como formulaciones (por ejemplo, polvos, emulsiones, agentes con capacidad de flujo), que comprenden los principios activos en una cantidad del 1 al 80 % en peso, directamente o tras dilución de 100 a 10000 veces, o pueden usarse como un baño químico.
 - Adicionalmente se ha descubierto que los compuestos de acuerdo con la invención tienen una fuerte acción insecticida contra insectos que destruyen materiales industriales.
- 30 A modo de ejemplo y preferentemente (sin embargo sin limitarse a ellos) se mencionan los siguientes insectos:
 - escarabajos, tales como Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosis, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosum, Ptilinus pecticornis, Dendrobium pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpini, Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthes rugicollis, Xyleborus spec. Tryptodendron spec. Apate monachus, Bostrychus capucins, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec. Dinoderus minutus;
- 35 himenópteros, tales como Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur;
 - termitas, tales como Kalotermes flavicollis, Cryptotermes brevis, Heterotermes indicola, Reticulitermes flavipes, Reticulitermes santonensis, Reticulitermes lucifugus, Mastotermes darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptotermes formosanus;
 - pececillos de plata, tales como Lepisma saccharina.

20

- 40 Por materiales industriales se entiende en el presente contexto materiales no vivos, tales como, preferentemente, plásticos, adhesivos, colas, papeles y cartones, cuero, madera y productos de madera procesados y composiciones de recubrimiento.
 - Los agentes listos para usar pueden contener opcionalmente insecticidas adicionales y, si es apropiado, uno o más fungicidas.
- 45 Con respecto a posibles aditivos adicionales, puede hacerse referencia a los insecticidas y fungicidas mencionados anteriormente.
 - Del mismo modo los compuestos de acuerdo con la invención pueden emplearse contra la contaminación para objetos de protección que se ponen en contacto con agua marina o salobre, en particular cascos, mallas, redes, construcciones, amarras y sistemas de señalización.
- Además, los compuestos de acuerdo con la invención, solos o en combinación con otros principios activos, pueden emplearse como agentes anticontaminantes.
 - En el hogar, para la higiene y protección de productos almacenados, los principios activos también son adecuados para el control de plagas de animales, en particular de insectos, arácnidos y ácaros que se encuentran en espacios cerrados,

como por ejemplo viviendas, recintos de instalaciones, oficinas, cabinas de vehículos y similares. Pueden emplearse solos o en combinación con otros principios activos y coadyuvantes en productos insecticidas domésticos para el control de estas plagas. Son activos contra especies sensibles y resistentes y contra todas las fases de desarrollo. Estos insecticidas incluyen:

5 del orden de los Escorpiónidos, por ejemplo, Buthus occitanus.

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

Del orden de las Arañas, por ejemplo, Aviculariidae, Araneidae.

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

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

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

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

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

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

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

30

40

45

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

20 Del orden de los Isópteros, por ejemplo, Kalotermes spp., Reticulitermes spp.

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

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

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

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

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

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

Del orden de los Anopluros, por ejemplo, Pediculus humanus capitis, Pediculus humanus corporis, Pemphigus spp., Phylloera vastatrix, Phthirus pubis.

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

En el campo de insecticidas domésticos, se usan solos o en combinación con otros principios activos adecuados, tales como ésteres fosfóricos, carbamatos, piretroides, neonicotinoides, reguladores del crecimiento o principios activos de otras clases de insecticidas conocidos.

Se usan en aerosoles, productos de pulverización sin presión, por ejemplo pulverización con bomba y atomizador, sistema de nebulización automática, nebulizadores, espumas, geles, productos evaporadores con cápsulas evaporadoras fabricadas de celulosa o plástico, evaporadores líquidos, evaporadores de gel y membrana, evaporadores de conducción propulsora, sistema de evaporación, sin energía o pasivos, papeles contra polillas, bolsas contra polillas y geles contra polillas, como gránulos o polvos finos, en cebos para dispersión o en estaciones de cebo.

Los compuestos de acuerdo con la invención de fórmula (I) (principios activos) tienen notable actividad herbicida frente a un amplio espectro de plantas perjudiciales anuales mono y dicotiledóneas económicamente importantes. Incluso plantas

perjudiciales perennes que son difíciles de controlar, que producen brotes a partir de rizomas, raíces subterráneas u otros órganos permanentes, se controlan bien con los principios activos.

La cantidad de aplicación del principio activo puede variar en un intervalo más amplio. Esencialmente, depende de la naturaleza del efecto deseado. En general, las cantidades de la aplicación se encuentran entre 1 g y 10 kg del principio activo por hectárea de área de suelo, preferentemente entre 5 g y 5 kg por ha.

5

10

15

30

El efecto ventajoso de la compatibilidad con las plantas de cultivo de las combinaciones del principio activo de acuerdo con la invención es particularmente pronunciado en determinadas proporciones de concentración. Sin embargo, las proporciones en peso de los principios activos en las combinaciones del principio activo pueden variar en intervalos relativamente amplios. En general, de 0,001 a 1000 partes en peso, preferentemente de 0,01 a 100 partes en peso, en particular preferentemente de 0,05 a 20 partes en peso, de uno de los compuestos que mejora la compatibilidad de plantas de cultivo (antídotos/protectores) mencionados anteriormente con (b') se presentan por 1 parte en peso del principio activo de la fórmula (I).

Las combinaciones del principio activo de acuerdo con la invención se aplican generalmente en la forma de formulaciones acabadas. Sin embargo, los principios activos presentes en las combinaciones de principio activo también pueden, como formulaciones individuales, mezclarse durante el uso, es decir, aplicarse en forma de mezclas de tanque.

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

Las nuevas combinaciones del principio activo pueden usarse como tales, en forma de sus formulaciones o en formas de uso preparadas a partir de las mismas por dilución adicional, tales como soluciones listas para el uso, suspensiones, emulsiones, polvos, pastas y gránulos. La aplicación se realiza de la manera habitual, por ejemplo mediante riego, pulverización, atomización, espolvoreo, o dispersión.

Las cantidades de aplicación de las combinaciones del principio activo de acuerdo con la invención pueden variar en un determinado intervalo; estas dependen, entre otros, del tiempo y de los factores del suelo. En general, las cantidades de aplicación se encuentran entre 0,001 y 5 kg por ha, preferentemente entre 0,005 y 2 kg por ha, de manera especialmente preferente entre 0,01 y 0,5 kg por ha.

Dependiendo de sus propiedades, los protectores para usar de acuerdo con la invención pueden usarse para tratar previamente la semilla de la planta de cultivo (recubrimientos para semillas) o pueden introducirse en los surcos de las semillas antes de sembrar o usarse por separado antes del herbicida o junto con el herbicida, antes o después de la emergencia de las plantas.

Como ejemplos de plantas se mencionan las plantas de cultivos importantes, tales como cereales (trigo, cebada, arroz), maíz, soja, patata, algodón, colza, remolacha, caña de azúcar y también plantas frutícolas (con las frutas manzanas, peras, cítricos y vides), dando mayor énfasis a los cereales, maíz, soja, patata, algodón y colza.

Todas las plantas y partes de la planta pueden tratarse con los principios activos de acuerdo con la invención. Por plantas debe entenderse, en este contexto, todas las plantas y poblaciones de plantas tales como plantas silvestres deseadas y no deseadas o plantas de cultivo (incluyendo plantas de cultivo de origen natural). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que pueden obtenerse por procedimientos convencionales de optimización y cultivo de plantas o por procedimientos biotecnológicos y recombinantes o por combinaciones de estos procedimientos, incluyendo las plantas transgénicas e incluidos los cultivares de plantas protegibles o no protegibles por los derechos de los agricultores. Debe entenderse por partes de la planta todas las partes y órganos de las plantas aéreos y subterráneos, tales como brotes, hoja, flor y raíz, siendo ejemplos que pueden mencionarse, las hojas, acículas, tallos, troncos, flores, cuerpos fructíferos, frutos y semillas así como raíces, tubérculos y rizomas. Las partes de la planta también incluyen material recolectado, y material de propagación vegetativo y generativo, por ejemplo, esquejes, tubérculos, rizomas, brotes y semillas.

El tratamiento de acuerdo con la invención de las plantas y partes de la planta con los principios activos se efectúa directamente o permitiendo que los compuestos actúen en su entorno, hábitat o espacio de almacenaje por los procedimientos de tratamiento habituales, por ejemplo por inmersión, pulverización, evaporación, nebulización, dispersión, recubrimiento con pintura, inyección y en el caso de material de propagación, especialmente en el caso de semillas, también mediante la aplicación de uno o más revestimientos.

Por tanto es objeto de la presente invención también un procedimiento de control de plantas no deseadas o para regular el crecimiento de plantas, preferentemente en cultivos de plantas, en el que uno o más compuestos de acuerdo con la invención se aplican a las plantas (por ejemplo plantas perjudiciales tales como malezas de monocotiledóneas o dicotiledóneas o plantas de cultivo no deseadas), a las semillas (por ejemplo, granos, semillas o propágulos vegetativos tales como tubérculos o partes de vástagos con brotes) o al área en la que crecen las plantas (por ejemplo, el área bajo el cultivo). En este contexto, los compuestos de acuerdo con la invención pueden aplicarse por ejemplo antes de plantar (si es apropiado también incorporando en el suelo), antes o después de que la planta emerja. Se mencionarán ejemplos representativos individuales de flora de maleza de monocotiledóneas y dicotiledóneas que pueden controlarse por los

compuestos de acuerdo con la invención, sin embargo, no existe una intención para imponer una limitación a las especies mencionadas en particular.

<u>Plantas perjudiciales monocotiledóneas de los géneros</u>: 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.

5

10

15

20

25

30

35

40

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

Las plantas enumeradas pueden tratarse de acuerdo con la invención de una manera particularmente ventajosa con los compuestos de fórmula general I o las mezclas de los principios activos de acuerdo con la invención. Los intervalos preferentes indicados anteriormente para los principios activos o mezclas también se aplican para el tratamiento de estas plantas. Se proporciona énfasis particular para el tratamiento de plantas con los compuestos o mezclas específicamente mencionados en el presente texto.

Si los compuestos de acuerdo con la invención se aplican en la superficie del suelo antes de la germinación, la emergencia de las plántulas de maleza se previene completamente o la maleza crece hasta alcanzar la fase de cotiledón, pero después se detiene su crecimiento y, finalmente, muere completamente después de haber transcurrido de tres a cuatro semanas.

Cuando los principios activos se aplican en el procedimiento de post-emergencia a las partes verdes de las plantas, el crecimiento se detiene después del tratamiento y las plantas perjudiciales permanecen en la fase de crecimiento del tiempo de aplicación o mueren del todo después de un determinado periodo de tiempo, de manera que la competición por las malezas, que es perjudicial para las plantas de cultivo, se elimina así en un momento temprano y de una manera prolongada.

Aunque los compuestos de acuerdo con la invención presentan una excelente actividad herbicida contra las malezas de monocotiledóneas y dicotiledóneas, las plantas de cultivo de cultivos económicamente importantes, por ejemplo cultivos de dicotiledóneas de los géneros Arachis, Beta, Brassica, Cucumis, Cucurbita, Helianthus, Daucus, Glycine, Gossypium, Ipomoea, Lactuca, Linum, Lycopersicon, Miscanthus, Nicotiana, Phaseolus, Pisum, Solanum, Vicia, o cultivos de monocotiledóneas de los géneros Allium, Ananas, Asparagus, Avena, Hordeum, Oryza, Panicum, Saccharum, Secale, Sorghum, Triticale, Triticum, Zea, resultan dañadas únicamente hasta un grado insignificante, o no del todo, dependiendo de la estructura del compuesto de acuerdo con la invención respectivo y su cantidad de aplicación. Esto se debe a que los presentes compuestos son muy adecuados para el control selectivo de vegetación no deseada en cultivos de plantas tales como plantas útiles para la agricultura u ornamentales.

Además, los compuestos de acuerdo con la invención (dependiendo de su estructura respectiva y de la cantidad de aplicación aplicada) tienen excelentes propiedades reguladoras del crecimiento en las plantas de cultivo. Se introducen en el metabolismo de la planta de una manera reguladora y por lo tanto pueden emplearse para influenciar, de una manera dirigida, los constituyentes de la planta y para facilitar la recolección, tales como, por ejemplo, desencadenando desecación e impidiendo el crecimiento. Además, también son adecuadas para controlar e inhibir de manera general el crecimiento vegetativo no deseado sin destruir a las plantas en el proceso. La inhibición del crecimiento vegetativo desempeña una función importante en muchos cultivos de monocotiledóneas y dicotiledóneas ya que por ejemplo puede reducirse el encame o impedirlo completamente por este medio.

Como ya se ha mencionado anteriormente, es posible tratar todas las plantas y sus partes de acuerdo con la invención.

En una forma de realización preferente, se tratan especies de plantas silvestres y cultivares de plantas y partes de las mismas o las obtenidas por procedimientos de cultivo biológicos convencionales, tales como cruzamiento o fusión de protoplastos. En una forma de realización preferente adicional, se tratan plantas transgénicas y cultivares de plantas y partes de las mismas obtenidas por procedimientos de modificación por ingeniería genética, si es apropiado en combinación con procedimientos convencionales (Organismos Modificados Genéticamente). Las expresiones "partes", "partes de las plantas" y "partes de planta" se han explicado anteriormente.

Particularmente de manera preferente, se tratan plantas de cultivares de plantas que se encuentran en cada caso disponibles en el mercado o en uso, de acuerdo con la invención. Los cultivares de plantas debe entenderse que significan plantas que tienen nuevas propiedades ("rasgos") que se han obtenido por reproducción convencional, por mutagénesis o por técnicas de ADN recombinante. Éstos pueden ser biocultivos o genocultivos.

Dependiendo de las especies de la planta o de los cultivares de las plantas, su localización y condiciones de crecimiento (suelo, clima, periodo vegetativo, nutrientes), el tratamiento de acuerdo con la invención puede dar como resultado efectos súper-aditivos ("sinérgicos"). Por tanto, son posibles, por ejemplo, cantidades de aplicación reducidas y/o una amplitud del espectro de actividad y/o un aumento en la actividad de las sustancias y composiciones que pueden usarse

de acuerdo con la invención, mejor crecimiento de la planta, tolerancia aumentada a temperaturas altas o bajas, tolerancia aumentada a la sequía o al contenido salino del suelo o del agua, realización de la floración aumentada, recolección más fácil, maduración acelerada, mayor producción de la cosecha, calidad superior y/o mayor valor nutricional de los productos recolectados, mejor estabilidad de almacenaje y/o procesabilidad de los productos recolectados, lo que supera los efectos que en realidad se esperaban.

5

10

15

35

50

Debido a sus propiedades reguladoras del crecimiento de la planta y herbicidas, los principios activos también pueden emplearse para controlar plantas perjudiciales en los cultivos de plantas conocidas modificadas genéticamente o plantas modificadas genéticamente que todavía no se han desarrollado. Como norma, las plantas transgénicas se distinguen especialmente por propiedades ventajosas, por ejemplo por resistencia a determinados pesticidas, principalmente determinados herbicidas, resistencia a enfermedades de plantas u organismos causantes de enfermedades de plantas, tales como determinados insectos, nematodos o microorganismos tales como hongos, bacterias o virus. Otras propiedades especiales se refieren por ejemplo al material recolectado con respecto a la cantidad, cualidad, capacidad de almacenamiento, composición y constituyentes específicos. Por tanto, se conocen plantas transgénicas con un contenido en almidón aumentado o una calidad de almidón modificada o aquellas con una composición diferente en ácidos grasos del material recolectado. Propiedades particulares adicionales pueden ser la tolerancia o la resistencia a tensión abiótica, por ejemplo, calor, frío, sequía, salinidad y radiación ultravioleta. Los principios activos también pueden usarse en plantas transgénicas que son notables para mayores rendimientos, por ejemplo para realizar la fotosíntesis potenciada o la captación de nutrientes potenciada.

Se prefiere usar los compuestos de acuerdo con la invención de fórmula (I) o sales de los mismos en cultivos transgénicos económicamente importantes de plantas útiles y ornamentales, por ejemplo de cereales tales como trigo, cebada, avena, sorjo, mijo, arroz, mandioca y maíz o incluso cultivos de remolacha azucarera, algodón, soja, colza, patata, tomate, quisantes y otros vegetales.

Se prefiere emplear los compuestos de fórmula (I) como herbicidas en cultivos de plantas útiles que son resistentes, o que se han hecho resistentes por medios recombinantes, a los efectos citotóxicos de los herbicidas.

- Los modos convencionales de generación de nuevas plantas que, en comparación con las plantas existentes, han modificado propiedades son, por ejemplo, procedimientos de reproducción tradicionales y la generación de mutantes. De manera alternativa, las nuevas plantas con propiedades modificadas pueden generarse con la ayuda de procedimientos recombinantes (véanse, por ejemplo, los documentos EP 0221044, EP 0131624). Por ejemplo, se han descrito los siguientes en diversos casos:
- modificaciones recombinantes de plantas de cultivo con objeto de modificar el almidón sintetizado en las plantas (por ejemplo los documentos WO 92/011376 A, WO 92/14827 A, WO 91/19806 A),
 - plantas de cultivo transgénicas que son resistentes a determinados herbicidas de tipo glufosinato (véanse, por ejemplo, los documentos EP 0242236 A, EP 242246 A) o del tipo glifosato (documento WO 92/000377 A) o del tipo sulfonilurea (documentos EP 0257993 A, US 5013659), o son resistentes a combinaciones o mezclas de estos herbicidas en virtud del "apilamiento de genes", tales como plantas de cultivo transgénicas, por ejemplo maíz o soja con la marca registrada o la designación Optimum™ GAT™ (Tolerante ALS Glifosato). Adicionalmente se han descrito plantas transgénicas que son resistentes a auxinas sintéticas (por ejemplo, 2,4 D), modo de acción HRAC Clase O y ariloxi-fenoxi propionato (fops, HRAC, Clase A) (DHT, Dow Agroscience Herbicide Tolerance Trait)
- plantas de cultivo transgénicas, por ejemplo algodón que es capaz de producir toxinas de Bacillus thuringiensis (toxinas Bt), que hacen a las plantas resistentes a determinadas plagas (documentos EP 0142924 A, EP 0193259 A).
 - plantas de cultivo transgénicas con una composición modificada de ácidos grasos (documento WO 91/13972 A).
- plantas modificadas genéticamente que tienen nuevas resistencias a insectos, por ejemplo basadas en la expresión de toxinas de simbiontes Photorhabdus, Xenorhabdus de nematodos entomopatógenos y toxinas de arañas, escorpiones, hormigas, avispas parasitarias.
 - plantas de cultivo modificadas genéticamente con nuevos constituyentes o metabolitos secundarios, por ejemplo fitoalexinas nuevas, que dan lugar a una resistencia a enfermedades aumentada (documentos EP 309862 A, EP 0464461 A),
 - plantas modificadas genéticamente con fotorrespiración reducida que presentan producciones superiores y mayor tolerancia al estrés (documento EP 0305398 A)
 - plantas de cultivo transgénicas que producen proteínas importantes desde el punto de vista farmacéutico o de diagnóstico ("farmacogenética"),
- 55 plantas de cultivo transgénicas que se distinguen por mayores producciones o mejor calidad

- plantas de cultivo transgénicas que se distinguen por tolerancias aumentadas a tensiones abióticas y bióticas,
- plantas de cultivo transgénicas que se distinguen, por ejemplo, por una combinación de las nuevas propiedades anteriormente mencionadas ("apilamiento genético").
- En principio se conoce una gran cantidad de técnicas de biología molecular por medio de las que pueden producirse 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 Berlín, Heidelberg. o Christou, "Trends in Plant Science" 1 (1996) 423-431).
- Para llevar a cabo dichas manipulaciones recombinantes, es posible introducir moléculas de ácido nucleico en plásmidos, que permite una mutagénesis o modificación de secuencia por recombinación de secuencias de ADN.

 Por ejemplo, pueden realizarse sustituciones de bases, pueden eliminarse partes de secuencias o pueden añadirse secuencias naturales o sintéticas con la ayuda de procedimientos convencionales. Para unir los fragmentos de ADN con otros, es posible añadir adaptadores o ligadores a los fragmentos, véase, por ejemplo, Sambrook et al., 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.
- La generación de células de la planta con una actividad reducida para un producto génico puede conseguirse por ejemplo mediante la expresión de al menos un ARN antisentido correspondiente, un ARN sentido para conseguir un efecto de cosupresión o mediante la expresión de al menos una ribozima construida correspondientemente, que corta y empalma específicamente transcriptos de los productos génicos anteriormente mencionados.
- Para este fin, es posible en primer lugar usar moléculas de ADN que comprenden toda la secuencia codificante de un producto génico, incluyendo cualquiera de las secuencias flanqueantes que pueden presentarse, o incluso moléculas de ADN que únicamente comprenden partes de la secuencia codificante, siendo necesario para estas partes ser lo suficientemente largas para producir un efecto antisentido en las células. También es posible usar secuencias de ADN que tienen un elevado grado de homología con las secuencias codificantes de un producto génico, pero que no son completamente idénticas.
- Cuando se expresan moléculas de ácido nucleico en plantas, la proteína sintetizada puede localizarse en cualquier compartimento de la célula de la planta. Para conseguir la localización en un compartimento particular, sin embargo, es posible por ejemplo unir la región codificante a las secuencias de ADN que aseguran la localización en un compartimento específico. Los expertos en la materia conocen dichas secuencias (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 las organelas de las células de la planta.
 - Las células de las plantas transgénicas pueden regenerarse mediante técnicas conocidas para proporcionar plantas intactas. En principio, las plantas transgénicas pueden ser plantas de cualquier especie de planta, es decir plantas monocotiledóneas y dicotiledóneas.
- Por tanto, las plantas transgénicas pueden obtenerse con propiedades modificadas como resultado de sobreexpresión, eliminación o inhibición de genes o secuencias de genes homólogos (= naturales) o expresión de genes o secuencias de genes heterólogos (= ajenos).
 - Se prefiere emplear los compuestos de acuerdo con la invención (I) en cultivos transgénicos que son resistentes a reguladores del crecimiento, por ejemplo 2,4 D, dicamba o a herbicidas que inhiben las enzimas esenciales de la planta, por ejemplo acetil CoA carboxilasas, acetolactato sintasas (ALS), EPSP sintasas, glutamina sintasas (GS) o hidroxifenilpiruvato dioxigenasas (HPPD) o a herbicidas del grupo de las FOP, sulfonilureas, glifosatos, glufosinatos o benzoilisoxazoles y principios activos análogos o a cualquiera de las combinaciones de estos principios activos.

40

55

Particularmente se prefiere emplear 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. Se prefiere muy particularmente emplear los compuestos de acuerdo con la invención en plantas de cultivo transgénicas, por ejemplo maíz o soja, con la marca comercial o la designación OptimumTM GATTM (Tolerante a ALS Glifosato). Además, se prefiere emplear particularmente los compuestos de acuerdo con la invención en plantas transgénicas que son resistentes a auxinas sintéticas (por ejemplo 2,4 D) con "modo de acción HRAC de Clase O" y ariloxi-fenoxi propionato (fops) con "un modo de acción HRAC de Clase A" (por ejemplo DHT, Dow Agroscience Herbicide Tolerance Trait).

Cuando los principios activos de acuerdo con la invención se usan en plantas transgénicas, se observan frecuentemente efectos – además de los efectos en las plantas perjudiciales que pueden observarse en otros cultivos - que son específicos para la aplicación en el cultivo transgénico en cuestión, por ejemplo un espectro modificado o ampliado específicamente de malezas que pueden controlarse, cantidades de aplicación modificadas que pueden emplearse para la aplicación, preferentemente buena capacidad de combinación con los herbicidas a los que son resistentes las plantas transgénicas y un efecto en el crecimiento y producción de las plantas de cultivo transgénicas.

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

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

5

10

15

30

35

40

45

55

Los compuestos de acuerdo con la invención pueden formularse de diversas maneras de acuerdo con los parámetros biológicos y/o físicoquímicos que se necesiten. Las formulaciones posibles incluyen, por ejemplo: polvos humectables (WP), polvos hidrosolubles (SP), concentrados hidrosolubles, concentrados emulsionables (EC), emulsiones (EW) tales como emulsiones de aceite en agua y agua en aceite, soluciones pulverizables, concentrados en suspensión (SC), dispersiones basadas en aceite o agua, soluciones miscibles en aceite, suspensiones capsulares (CS), productos espolvoreables (DP), productos de revestimiento de semillas, gránulos para dispersión y aplicación en el suelo, gránulos (GR) en forma de microgránulos, gránulos pulverizables, gránulos recubiertos y gránulos de adsorción, gránulos dispersables en agua (WG), gránulos hidrosolubles (SG), formulaciones ULV, microcápsulas y ceras.

Estos tipos de formulación individuales se conocen en principio y se describen, por ejemplo, en: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", volumen 7, C. Hanser Verlag Múnich, 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.

Los coadyuvantes necesarios, tales como materiales inertes, tensioactivos, disolventes y aditivos adicionales, también se conocen 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", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", volumen 7, C. Hanser Verlag Múnich, 4ª ed. 1986.

Basándose en estas formulaciones, también es posible preparar combinaciones con otros principios activos 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 de tanque.

Los polvos humectables son preparaciones que pueden dispersarse uniformemente en agua, que contienen además del principio activo, a parte de un diluyente o sustancia inerte, aún tensioactivos de tipo iónico y/o no iónico (agentes humectantes, dispersantes), por ejemplo alquilfenoles polioxietilados, alcoholes grasos polioxietilados, aminas grasas polioxietiladas, sulfatos de éter de poliglicol de ácidos grasos, alcanosulfonatos, alquilbencenosulfonatos, lignosulfonato sódico, 2,2'-dinaftilmetano-6,6'-disulfonato sódico, dibutilnaftalenosulfonato sódico o además oleilmetiltaurida sódica. Para preparar los polvos humectables, los principios activos herbicidas se muelen finamente, por ejemplo en aparatos habituales tales como molinillos de martillo, molinillos de turbina y molinillos de chorro de aire y simultáneamente o posteriormente mezclados con los coadyuvantes de formulación.

Los concentrados emulsionables se preparan disolviendo el principio activo en un disolvente orgánico, por ejemplo butanol, ciclohexanona, dimetilformamida, xileno u otros compuestos aromáticos de punto de ebullición relativamente elevado o hidrocarburos o mezclas de los disolventes orgánicos con adición de uno o más tensioactivos de tipo iónico y/o no iónico (emulsionantes). Los emulsionantes usados pueden ser, por ejemplo: alquilarilsulfonatos de calcio tales como dodecilbencenosulfonato de calcio o emulsionantes no iónicos tales como ésteres de poliglicol de ácidos grasos, ésteres de poliglicol de alquilarilo, éteres de poliglicol de alcoholes grasos, productos de condensación de óxido de propileno-óxido de etileno, alquil poliéteres, ésteres de sorbitano, por ejemplo ésteres de sorbitano de ácidos grasos o ésteres de polioxietileno sorbitano, por ejemplo ésteres de ácidos grasos de polioxietileno sorbitano.

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

Los concentrados de suspensión pueden basarse en agua o en aceite. Pueden prepararse, por ejemplo, por molienda en húmedo por medio de molinos de perlas comerciales y la adición opcional de tensioactivos que, por ejemplo, ya se han enumerado anteriormente para los otros tipos de formulación.

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

Los gránulos pueden producirse pulverizando el principio activo sobre material inerte granulado con capacidad de adsorción o aplicando concentrados del principio activo por medio de adhesivos, por ejemplo poli(alcohol vinílico),

poliacrilato de sodio o bien aceites minerales, sobre la superficie de vehículos tales como arena, caolinitas o de material inerte granulado. También es posible granular principios activos adecuados de la manera habitual para la producción de gránulos fertilizantes - si se desea en una mezcla con fertilizantes.

Los gránulos dispersables en agua se preparan generalmente mediante los procedimientos habituales tales como secado por pulverización, granulación de lecho fluidizado, granulación en disco, mezcla con mezcladoras a elevada velocidad y extrusión sin material inerte sólido.

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

10

20

25

35

40

45

50

55

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

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

En polvos humectables, la concentración del principio activo es, por ejemplo, aproximadamente del 10 al 90 % en peso, el resto hasta el 100 % en peso consiste en constituyentes de formulación habituales. En el caso de concentrados emulsionables, la concentración del principio activo puede ser aproximadamente del 1 al 90 % en peso, preferentemente del 5 al 80 % en peso. Las formulaciones de tipo polvo fino contienen del 1 al 30 % en peso del principio activo, preferentemente en la mayoría de los casos del 5 al 20 % en peso del principio activo, las soluciones pulverizables contienen aproximadamente del 0,05 al 80 % en peso, preferentemente del 2 al 50 % en peso del principio activo. En gránulos dispersables en agua, el contenido del principio activo depende en parte de si el compuesto activo está presente en forma sólida o en forma líquida y qué coadyuvantes de granulación, rellenos etc. se usan. En los gránulos dispersables en agua, el contenido del principio activo es, por ejemplo, entre el 1 y el 95 % en peso, preferentemente entre el 10 y el 80 % en peso.

Además, las formulaciones del principio activo mencionadas opcionalmente comprenden los adhesivos, agentes humectantes, dispersantes, emulsionantes, penetrantes, conservantes, agentes anticongelantes y disolventes, rellenos, vehículos y colorantes, desespumantes, inhibidores de evaporación y agentes que influyen en el pH y la viscosidad, habituales en cada caso.

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

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

La expresión "gen heterólogo" significa esencialmente un gen que se proporciona o se ensambla fuera de la planta y en el que, cuando se introduce en el núcleo, el genoma cloroplástico o mitocondrial, proporciona a la nueva planta transformada o propiedades agronómicas potenciadas u otras propiedades expresando una proteína o polipéptido de interés o regulando negativamente o silenciando otro gen (o genes) presente(s) en la planta (usando por ejemplo tecnología antisentido, tecnología de cosupresión o tecnología de ARNi [ARN de interferencia]). Un gen heterólogo que se localiza en el genoma también se denomina un transgén. Un transgén que se define por su localización particular en el genoma de la planta se denomina un evento de transformación o transgénico.

Dependiendo de la especie de la planta o de las variedades de la planta, su localización y sus condiciones de crecimiento (suelo, clima, periodo vegetativo, nutrientes), el tratamiento de acuerdo con la invención puede dar como resultado efectos súper-aditivos ("sinérgicos"). Por tanto, son posibles, por ejemplo, cantidades de aplicación reducidas y/o una amplitud del espectro de actividad y/o un aumento en la actividad de los principios activos y composiciones que pueden usarse de acuerdo con la invención, mejor crecimiento de la planta, tolerancia aumentada a temperaturas altas o bajas, tolerancia aumentada a la sequía o al contenido salino del suelo o del agua, realización de la floración aumentada, recolección más fácil, maduración acelerada, mayor producción de la cosecha, mayores frutos, mayor longitud de la planta, color de hoja más verde, floración más temprana, calidad superior y/o mayor valor nutricional de los productos recolectados, mayor concentración de azúcar en los frutos, mejor estabilidad de almacenaje y/o procesabilidad de los productos recolectados, lo que supera los efectos que en realidad se esperaban.

A determinadas cantidades de aplicación, las combinaciones del principio activo de acuerdo con la invención también pueden tener un efecto fortalecedor en las plantas. Por consiguiente, son adecuadas para movilizar el sistema de defensa de la planta frente al ataque de hongos y/u microorganismos y/o virus fitopatógenos no deseados. Esto puede ser, si es apropiado, una de las razones de la actividad potenciada de las combinaciones de acuerdo con la invención, por ejemplo frente a hongos. Las sustancias fortalecedoras de las plantas (inducción a resistencia) se entiende que, en el presente contexto, significa también aquellas sustancias o combinaciones de sustancias que son capaces de estimular el sistema de defensa de las plantas de una manera que, cuando

posteriormente se inoculan con hongos y/o microorganismos y/o virus fitopatógenos no deseados, las plantas tratadas presentan un grado de resistencia sustancial a estos hongos y/o microorganismos y/o virus fitopatógenos no deseados. En el presente caso, los hongos y/o microorganismos y/o virus fitopatógenos no deseados se entiende que significa hongos, bacterias y virus fitopatógenos. Por tanto, las sustancias de acuerdo con la invención pueden emplearse para la protección de plantas frente el ataque por los patógenos mencionados anteriormente dentro de un periodo de tiempo determinado después del tratamiento. El periodo de tiempo en el cual la protección es eficaz generalmente se prolonga de 1 a 10 días, preferentemente de 1 a 7 días, después del tratamiento de las plantas con los principios activos.

Las plantas que preferentemente también se tratan de acuerdo con la invención son resistentes a uno o más factores de tensión bióticos, es decir, dichas plantas tienen una defensa potenciada frente a plagas animales y microbianas, tales como nematodos, insectos, ácaros, hongos, bacterias, virus y/o viroides fitopatógenos.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Además de las plantas y variedades de plantas mencionadas anteriormente también es posible, de acuerdo con la invención, tratar aquellas que son resistentes a uno o más factores de tensión abióticos.

Las condiciones de tensión abiótica pueden incluir, por ejemplo, sequía, exposición al frío, exposición al calor, tensión osmótica, anegamiento, salinidad del suelo aumentada, exposición a minerales aumentada, condiciones de ozono, condiciones de luz fuerte, disponibilidad limitada de nutrientes de nitrógeno, disponibilidad limitada de nutrientes de fósforo o evitación de sombra.

Las plantas y variedades de plantas que también pueden tratarse de acuerdo con la invención son aquellas plantas caracterizadas por características de producción potenciadas. La producción potenciada en dichas plantas puede ser el resultado de, por ejemplo, fisiología, crecimiento y desarrollo de la planta mejorados, tal como eficacia del uso del agua, eficacia de la retención del agua, uso de nitrógeno mejorado, asimilación de carbono potenciada, fotosíntesis potenciada, eficacia de germinación potenciada y maduración acelerada. La producción puede adicionalmente verse afectada por la arquitectura de la planta potenciada (en condiciones de tensión y no tensión), incluyendo la floración temprana, control de floración para la producción de semillas híbridas, vigor de la plántula, tamaño de la planta, número de internodos y distancia entre internodos, crecimiento de la raíz, tamaño de la semilla, tamaño del fruto, tamaño de la vaina, número de vainas o espigas, número de semillas por vaina o espiga, masa de la semilla, relleno de la semilla aumentado, dispersión de la semilla reducida, dehiscencia de la vaina reducida y resistencia al enraizamiento. Los rasgos de producción adicionalmente incluyen la composición de la semilla, tales como el contenido de hidratos de carbono, contenido de proteína, contenido y composición de aceite, valor nutricional, reducción en los compuestos anti-nutricionales, procesabilidad potenciada y una mejor estabilidad de almacenaje.

Las plantas que pueden tratarse de acuerdo con la invención son plantas híbridas que ya expresan las características de heterosis, o del efecto híbrido que dan como resultado generalmente un mayor rendimiento, mayor vigor, mejor salud y mejor resistencia frente a factores de tensión biótica y abiótica. Dichas plantas típicamente se producen cruzando una línea parental macho estéril endogámica (el parental hembra) con otra línea parental fértil macho endogámica (el parental macho). La semilla híbrida típicamente se recolecta a partir de plantas estériles macho y se comercializan para los agricultores. Algunas veces las plantas macho estériles pueden (por ejemplo en maíz) producirse por despenachado (es decir la retirada mecánica de los órganos reproductores macho o flores macho); pero, más típicamente, la esterilidad en machos es el resultado de determinantes genéticos en el genoma de la planta. En este caso, y especialmente cuando el producto que se desea recolectar de las plantas híbridas es la semilla, es típicamente útil asegurar que la fertilidad del macho en las plantas híbridas, que contienen los determinantes genéticos responsables de la esterilidad del macho, se reestablezca completamente. Esto puede conseguirse asegurando que los parentales machos tengan genes restauradores de fertilidad apropiados que son capaces de restaurar la fertilidad macho en plantas híbridas que contienen los determinantes genéticos responsables de la esterilidad macho. Los determinantes genéticos para la esterilidad macho pueden localizarse en el citoplasma. Ejemplos de esterilidad macho citoplásmica (CMS) se describieron por ejemplo para las especies de Brassica. Sin embargo, los determinantes genéticos para la esterilidad del macho también pueden localizarse en el genoma nuclear. Las plantas estériles macho también pueden obtenerse por procedimientos de biotecnología de plantas tales como modificación por ingeniería genética. Un medio particularmente útil para obtener plantas estériles macho se describe en el documento WO 89/10396 en el que, por ejemplo, una ribonucleasa tal como una barnasa se expresa de manera selectiva en las células tapete en los estamentos. La fertilidad puede restaurarse después por la expresión en las células tapete de un inhibidor de ribonucleasa tal como barstar.

Las plantas o cultivos de plantas (obtenidas por procedimientos de biotecnología en plantas, tales como modificación por ingeniería genética) que pueden tratarse de acuerdo con la invención son plantas tolerantes a herbicidas, es decir plantas que se han hecho tolerantes a uno o más herbicidas determinados. Dichas plantas pueden obtenerse por transformación genética o por selección de plantas que contienen una mutación que confiere dicha tolerancia herbicida.

Las plantas tolerantes a herbicida son por ejemplo plantas tolerantes a glifosato, es decir plantas que se han hecho tolerantes al herbicida glifosato o sales del mismo. Así, por ejemplo, las plantas tolerantes a glifosato pueden obtenerse por transformación de la planta con un gen que codifica la enzima 5-enolpiruvil shiquimato-3-fosfato

sintasa (EPSPS). Ejemplos de dichos 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 una EPSPS de petunia, una EPSPS de tomate o una EPSPS de Eleusina. También pueden ser una EPSPS mutada. Las plantas tolerantes a glifosato también pueden obtenerse expresando un gen que codifica una enzima glifosato oxidoreductasa. Las plantas tolerantes a glifosato también pueden obtenerse expresando un gen que codifica una enzima glifosato acetiltransferasa. Las plantas tolerantes a glifosato también pueden obtenerse seleccionando plantas que contienen mutaciones de origen natural de los genes anteriormente mencionados.

Otras plantas resistentes a herbicidas son plantas por ejemplo que se han hecho tolerantes a herbicidas que inhiben la enzima glutamina sintasa, tales como bialafos, fosfonotricina o glufosinato. Dichas plantas pueden obtenerse expresando una enzima desintoxicante del herbicida o una enzima glutamina sintasa mutante que es resistente a la inhibición. Una enzima desintoxicante eficaz de este tipo es, por ejemplo, una enzima que codifica una fosfinotricina acetiltransferasa (tal como por ejemplo la proteína bar o pat de las especies de Streptomyces). Se describen plantas que expresan una fosfinotricina acetiltransferasa exógena.

10

25

35

50

55

Otras plantas tolerantes a herbicidas también son plantas que se han hecho tolerantes a herbicidas que inhiben la enzima hidroxifenilpiruvato dioxigenasa (HPPD). Las hidroxifenilpiruvato dioxigenasas son enzimas que catalizan la reacción en la que el para-hidroxifenilpiruvato (HPP) se transforma en homogentisato. Las plantas tolerantes a inhibidores de HPPD pueden transformarse con un gen que codifica una enzima HPPD resistente de origen natural o un gen que codifica una enzima HPPD mutada. La tolerancia a inhibidores de HPPD también puede obtenerse transformando plantas con genes que codifican determinadas enzimas que son capaces de formar homogentisato a pesar de la inhibición de la enzima HPPD nativa por el inhibidor de HPPD. La tolerancia de las plantas a inhibidores de HPPD también puede mejorarse transformando plantas con un gen que codifica una enzima de prefenato deshidrogenasa además de un gen que codifica una enzima tolerante a HPPD.

Otras plantas resistentes a herbicidas son plantas que se han hecho tolerantes a inhibidores de acetolactato sintasa (ALS). Los inhibidores de ALS conocidos incluyen, por ejemplo, sulfonilurea, imidazolinona, triazolopirimidinas, pirimidiniloxi(tio)benzoatos y/o herbicidas de sulfonilaminocarboniltriazolinona. Se sabe que diferentes mutaciones en la enzima ALS (también conocida como acetohidroxiácido sintasa, AHAS) confieren tolerancia a herbicidas y a grupos de herbicidas diferentes. La producción de plantas tolerantes a sulfonilurea y plantas tolerantes a imidazolinona se han descrito en la publicación internacional WO 1996/033270. Otras plantas tolerantes a sulfonilurea e imidazolinona se han descrito también por ejemplo en el documento WO 2007/024782.

30 Otras plantas resistentes a herbicidas son plantas que se han vuelto tolerantes a inhibidores de ACCasa.

Otras plantas tolerantes a imidazolinona y/o sulfonilurea pueden obtenerse por mutagénesis inducida, selección en cultivos celulares en presencia del herbicida o reproducción de la mutación.

Las plantas o variedades de plantas (obtenidas por procedimientos de biotecnología en plantas tales como modificación por ingeniería genética), que también pueden tratarse de acuerdo con la invención, son plantas transgénicas resistentes a insectos, es decir plantas que se hacen resistentes al ataque de determinados insectos diana. Dichas plantas pueden obtenerse por transformación genética o por selección de plantas que contienen una mutación que imparte dicha resistencia a insectos.

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 lo siguiente:

- 40 1) una proteína cristalina insecticida de Bacillus thuringiensis o una parte insecticida de la misma, tal como las proteínas cristalinas insecticidas que se han descrito en la web: http://www.lifesci.sussex.ac.uk/Home/Neil_Crickmore/Bt/, o partes insecticidas de las mismas, por ejemplo proteínas de las clases de proteína Cry Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1F, Cry2Ab, Cry3Ae, o Cry3Bb o partes insecticidas de las mismas; o
- 45 2) una proteína cristalina de *Bacillus thuringiensis* o una parte de la misma que es insecticida en presencia de una segunda proteína cristalina distinta de *Bacillus thuringiensis* o una parte de la misma, tal como la toxina binaria producida por las proteínas cristalinas Cy34 y Cy35; o
 - 3) una proteína insecticida híbrida que comprende partes de dos proteínas cristalinas insecticidas diferentes de *Bacillus thuringiensis*, tal como por ejemplo un híbrido de las proteínas de 1) anterior o un híbrido de las proteínas de 2) anterior, por ejemplo la proteína Cry1A.105 producida por el evento de maíz MON98034 (documento WO 2007/027777); o
 - 4) una proteína de acuerdo con uno de los puntos 1) a 3) anteriores en la que algunos, particularmente de 1 a 10, aminoácidos se han sustituido por otro aminoácido para obtener una mayor actividad insecticida para una especie de insecto diana y/o para ampliar el intervalo de especies de insecto diana afectadas y/o debido a cambios inducidos en el ADN codificante durante la clonación o transformación, tal como la proteína Cry3Bb1 en eventos de maíz MON863 o MON88017 o la proteína Cry3A en el evento de maíz MIR 604:
 - 5) una proteína insecticida secretada de *Bacillus thuringiensis* o *Bacillus cereus* o una parte insecticida de la misma, tal como las proteínas insecticidas vegetativas (*vegetative insekticidal proteins*, VIP) enumeradas en http://www.lifesci.sussex.ac.uk/Home/Neil Crickmore/Bt/vip.html, por ejemplo proteínas de la clase de proteína

VIP3Aa; o

5

10

15

30

35

40

45

50

55

- 6) una proteína secretada de *Bacillus thuringiensis* o *Bacillus cereus* que es insecticida en presencia de una segunda proteína secretada de *Bacillus thuringiensis* o *B. cereus*, tal como la toxina binaria producida por las proteínas VIP1A y VIP2A; o
- 7) una proteína insecticida híbrida que comprende partes de diferentes proteínas secretadas de *Bacillus thuringiensis* o *Bacillus cereus*, tal como un híbrido de las proteínas de 1) anterior o un híbrido de las proteínas de 2) anterior; o
- 8) una proteína de acuerdo con uno de los puntos 1) a 3) anteriores en el que algunos, particularmente de 1 a 10, aminoácidos se han sustituido por otro aminoácido para obtener una mayor actividad insecticida para una especie de insecto diana y/o para ampliar el intervalo de especies de insecto diana afectadas y/o debido a cambios inducidos en el ADN codificante durante la clonación o transformación (mientras que aún se codifica una proteína insecticida), tal como la proteína VIP3Aa en el evento de algodón COT 102.

Por supuesto, las plantas transgénicas resistentes a insectos en el presente contexto también incluyen cualquier planta que comprende una combinación de genes que codifican las proteínas de una de las clases mencionadas anteriormente de 1 a 8. En una forma de realización, una planta resistente a insectos contiene más de un transgén que codifica una proteína de una de las clases 1 a 8 mencionadas anteriormente, para ampliar el intervalo de especies insecto diana afectadas o para retrasar el desarrollo de la resistencia al insecto de las plantas, usando diferentes proteínas insecticidas para las mismas especies de insecto diana pero que tienen un modo de acción diferente, tal como la unión a sitios de unión al receptor diferentes en el insecto.

- Las plantas o variedades de plantas (obtenidas por procedimientos biotecnológicos de plantas, tales como ingeniería genética) que también pueden tratarse de acuerdo con la invención son tolerantes a factores de tensión abiótica. Dichas plantas pueden obtenerse por transformación genética o por selección de plantas que contienen una mutación que imparte dicha resistencia a la tensión. Las plantas tolerantes a la tensión particularmente útiles incluyen:
- a. plantas que contienen un transgén capaz de reducir la expresión y/o la actividad del gen para la poli(ADP-ribosa)polimerasa (PARP) en las células de las plantas o en las plantas.
 - b. plantas que contienen un transgén que potencia la tolerancia a la tensión capaz de reducir la expresión y/o la actividad de los genes de las plantas o de las células de las plantas que codifican PARG;
 - c. plantas que contienen un transgén que potencia la tolerancia a la tensión que codifica una enzima funcional de la planta de la ruta de biosíntesis silvestre de la nicotinamida adenin dinucleótido, incluyendo nicotinamidasa, nicotinato fosforibosiltransferasa, ácido nicotínico mononucleótido adeniltransferasa, nicotinamida adenin dinucleótido sintetasa o nicotinamida fosforibosiltransferasa.

Las plantas o variedades de plantas (obtenidas por procedimientos biotecnológicos vegetales tales como modificación por ingeniería genética) que también pueden tratarse de acuerdo con la invención tienen una cantidad, calidad y/o estabilidad de almacenaje del producto recolectado modificadas y/o propiedades modificadas de ingredientes específicos del producto recolectado, por ejemplo:

- 1) plantas transgénicas que sintetizan un almidón modificado cuyas características fisicoquímicas, en particular el contenido de amilosa o la proporción amilosa/amilopectina, el grado de ramificación, el promedio de longitud de cadena, la distribución de las cadenas laterales, el comportamiento de la viscosidad, la fuerza gelificante, el tamaño de grano del almidón y/o la morfología de grano del almidón, están modificados en comparación con el almidón sintetizado en las células de la planta o plantas de tipo silvestre, de manera que este almidón modificado se ajuste mejor a determinadas aplicaciones.
- 2) plantas transgénicas que sintetizan polímeros de hidratos de carbono no de almidón o que sintetizan polímeros de hidratos de carbono no de almidón con propiedades modificadas en comparación con plantas de tipo silvestre sin modificación genética. Son ejemplos plantas que producen polifructosa, especialmente del tipo inulina y levano, plantas que producen alfa-1,4-glucanos, plantas que producen alfa-1,4-glucanos ramificados alfa-1,6 y plantas que producen alternano.
- 3) plantas transgénicas que producen hialuronano.

Las plantas o variedades de plantas (que pueden obtenerse por procedimientos de biotecnología de plantas tales como modificación por ingeniería genética) que también pueden tratarse de acuerdo con la invención son plantas, tales como plantas de algodón, con características de la fibra modificadas. Dichas plantas pueden obtenerse por transformación genética o por selección de plantas que contienen una mutación que imparte dichas características de fibra modificadas; a esto pertenecen:

- a) plantas, tales como plantas de algodón, que contienen una forma modificada de los genes de celulosa sintasa;
- b) plantas, tales como plantas de algodón, que contienen una forma modificada de ácidos nucleicos homólogos rsw2 o rsw3;

- c) plantas, tales como plantas de algodón, con una expresión aumentada de sacarosa fosfato sintasa;
- d) plantas, tales como plantas de algodón, con una expresión aumentada de sacarosa sintasa
- e) plantas, tales como plantas de algodón, en las que la sincronización de la activación del plasmodesmo en la base de la célula fibrosa está modificada, por ejemplo mediante la regulación por disminución de β-1,3-glucanasa selectiva de fibras:
- f) plantas, tales como plantas de algodón, que tienen fibras con reactividad modificada, por ejemplo mediante la expresión del gen de N-acetilglucosamintransferasa que incluye también genes de quitina sintasa y nodC.

Las plantas o variedades de plantas (que pueden obtenerse por procedimientos de biotecnología tales como modificación por ingeniería genética) que también pueden tratarse de acuerdo con la invención son plantas, tales como colza o plantas de Brassica relacionadas con características de composición de aceite modificadas. Dichas plantas pueden obtenerse por transformación genética o por selección de plantas que contienen una mutación que imparte dichas características de aceite modificadas; a esto pertenecen:

- a) plantas, tales como plantas de colza, que producen aceite que tiene un contenido elevado de ácido oleico;
- b) plantas, tales como plantas de colza, que producen aceite que tiene un contenido bajo de ácido linoleico;
- c) plantas, tales como plantas de colza, que producen aceite que tiene un contenido bajo de ácidos grasos saturados.

Las plantas transgénicas particularmente útiles que pueden tratarse de acuerdo con la invención son plantas que comprenden uno más genes que codifican una o más toxinas, son las plantas transgénicas que se ofrecen con los siguientes nombres comerciales: YIELD GARD® (por ejemplo maíz, algodón, soja), KnockOut® (por ejemplo maíz), BiteGard® (por ejemplo maíz), Be-Xtra® (por ejemplo maíz), StarLink® (por ejemplo maíz), Bollgard® (algodón), Nucotn® (

Las plantas transgénicas particularmente útiles que pueden tratarse de acuerdo con la invención son plantas que contienen eventos de transformación o una combinación de eventos de transformación que se enumeran por ejemplo en las bases de datos de varias agencias reguladoras regionales o nacionales (véase por ejemplo http://gmoinfo.jrc.it/gmp browse.aspx y http://www.agbios.com/dbase.php).

La expresión "principios activos" o "compuestos" también incluye las combinaciones del principio activo mencionadas en el presente documento.

Ejemplos de preparación:

Ejemplo (I-1-a-1):

Procedimiento A

isómero β

Se añaden gota a gota 0,41 g (0,58 mmol) del compuesto de acuerdo con el ejemplo II-1-a-1 en una solución de 2 ml de DMF a temperatura ambiente durante 30 min a una solución de 5 ml de DMF y 164 mg (2,5 equiv.) de t-butóxido potásico y se agita a esta temperatura durante 18 h. La mezcla se ajusta a pH = 1 con ácido clorhídrico 1 N y el residuo obtenido se retira por filtración. La purificación por cromatografía en columna (Fl-gel de sílice, gradiente de acetonitrilo/agua) da el producto de acuerdo con la invención (I-1-a-1) = 200 mg (el 38 % del valor teórico). RMN-¹H (400 MHz, d₆-DMSO): δ = 6,75 (s, 2H, Ar-H), 4,70 (c, 2H, CH₂-CF₃), 3,57 (m, 1H, CH-OCH₂), 3,45 (m, 2H, OCH₂CH₃), 2,08 (d, 3H, Ar CH₃), 1,98 (m), 1,70 (m), 1,29 (m, juntos 8 H, ciclohexilo), 1,10 (t, 3H, CH₃) ppm.

45

40

5

10

15

20

25

30

35

Ejemplo I-1-a-2:

Procedimiento S

5

10

Se mezclan 0,5 g (1,55 mmol) del compuesto (I-1-a-1') (conocido en términos genéricos a partir del documento WO 97/02243) con 0,348 g (2 equiv.) de t-butóxido potásico y se disuelven en 5 ml de DMA (solución 1). Además, se suspenden 0,296 g (1 equiv.) de yoduro de cobre (I) y 1,35 g (6,7 equiv.) de 2,2,2-trifluoroetanol en 5 ml de DMA (dimetilacetamida) en gas inerte y se mezclan con 1,17 g (6,7 equiv.) de t-butóxido potásico. Después de que la reacción exotérmica haya finalizado, se mezcla con la solución 1 y se agita con irradiación de microondas a 145 °C durante 2 h. La mezcla de reacción se libera del disolvente a presión reducida y se mezcla con 200 ml de agua, el residuo restante se retira y se descarta. La fase acuosa se ajusta a pH 1 con ácido clorhídrico 1 N y el residuo formado se retira por filtración. La purificación por cromatografía en columna (FI-gel de sílice, gradiente de agua/acetonitrilo) da 0,13 g = el 24% del valor teórico del compuesto de acuerdo con la invención I-1-a-2 con un p.f. de 202-205 °C.

De forma análoga al ejemplo (I-1-a-1) y el ejemplo (I-1-a-2), y de acuerdo con la información general referente a la preparación, se obtienen los siguientes compuestos de fórmula (I-1-a):

-1-a-3 CH ₃ -1-a-4 C ₂ H ₅ -1-a-5 CH ₃ -1-a-5 CH ₃	† :	T			_	_					
	e E	C ₂ H ₅	I	4-	ш	ш	ш	I	-(CH ₂) ₂ -CH(OCH ₃)-(CH ₂) ₂ -	RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): 4,34 (c, 2H, CH₂-CF₃), 3,23 (m, 1H, CH-OCH₃)	cis
	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	I	4	ш	ш	ш	I	-(CH ₂) ₂ -CH(OCH ₃)-(CH ₂) ₂ -	RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): 4,47 (c, 2H, C <u>H₂</u> -CF₃), 3,29 (m, 1H, C <u>H</u> -OCH₃)	ois
	CH ₃	C ₂ H ₅	т	4-	ш	ш	ш	I	-CH ₂ -CH(OCH ₂ CH ₃)-(CH ₂) ₃ -	RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): 4,32 (c, 2H, C <u>H₂</u> -CF₃), 3,86 (m, 1H, C <u>H</u> -OCH²)	trans
l-1-a-6 CF	CH3	C ₂ H ₅	I	4	ш	ш	ш	I	-(CH ₂) ₂ -C(-OCH ₂ -CH ₂ O-) -(CH ₂) ₂ -	RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): 4,34 (c, 2H, C <u>H₂</u> -CF₃), 3,96 (m, 4H, OCH₂CH₂O)	
I-1-a-7 CF	CH3	C ₂ H ₅	I	4	ш	ш	ш	I	-(CH ₂) ₂ -C(-OCH ₂ -CH (CH ₃) -O-)- CH ₂) ₂ -	RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): 4,33 (c, 2H, C <u>H₂</u> -CF₃), 1,27 (dd, 3H, OCHC <u>H₃</u>)	
l-1-a-8 CF	SH3	C₂H ₅	I	4	ш	ш	ш	I	-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -	RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): 4,34 (c, 2H, C <u>H₂</u> -CF₃), 0,97 (d, 3H, CH-C <u>H₃</u>)	
l-1-a-9 C2	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	I	-4	ш	ш	ш	I	CH ₃ CH ₃	RMN-¹H (400 MHz, de-DMSO): 3,43 (m, 4H, CH ₂ -O y CH ₂ -CF ₃)	
l-1-a-10 CF	CH ₃	C ₂ H ₅	Ξ.	4	ш	ш	ш	ī	-(CH ₂) ₂ -C(-Ó-CH(CH ₃) -CH ₂ - CH(CH ₃) -O-)-(CH ₂) ₂ -	RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): 4,33 (c, 2H, C <u>H₂</u> -CF₃), 4,08 y 3,93 (cada m, cada 1H, O <u>CH</u> CH₃)	
l-1-a-11 CF	SH O	C ₂ H ₅	I	4	ш	ш	ш	ī	C ₂ H ₅ CH ₃	RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): 4,34 (c, 2H, C <u>H₂</u> -CF₃), 0,90 (t, 3H CH₂-CH₃)	
L1-a-12 CF	CH ₃	C ₂ H ₅	I	4	ш	ш	ш	I	-CH ₂ -CH(CH ₂ -OCH ₃)-(CH ₂) ₃ -	RMN- ¹ H (400 MHz, CDC _{I3}): 4,34 (c, 2H, C <u>H2</u> -CF ₃), 3,26 (m, C <u>H2</u> -O-CH ₃)	trans:cis aprox. 4:1
l-1-a-13 CF	CH ₃	C ₂ H ₅	ı	4	ш	ш	ш	I	-CH ₂ -CH(OCH ₃)-(CH ₂) ₃ -	RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): 4,33 (c, 2H, C <u>H₂</u> -CF₃), 3,73 (m, C <u>H</u> -O-CH₃)	trans
I-1-a-14 CF	CH ₃	C ₂ H ₅	I	-4	ш	ш	ш	I	-CH ₂ -CH(OC ₃ H ₇)-(CH ₂) ₃ -	RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): 4,34 (c, 2H, C <u>H₂</u> -CF₃), 3,86 (m, C <u>H</u> -O-CH₂)	trans

(continuación)

Isómero	trans		8	β	trans				8	trans	cis
Análisis	RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): 4,34 (c, 2H, C <u>H₂</u> -CF₃), 3,86 (m, C <u>H</u> -O-CH²)	RMN- ¹ H (400 MHz, CDCl ₃): 4,34 (c, 2H, C <u>H₂-CF₃), 1,45</u> (d, 6H, C(C <u>H₃)₂)</u>	RMN-1H (400 MHz, de-DMSO): 4,66 (c, 2H, CH ₂ -CF ₃), 3,14 (d, CH ₂ -O-CH ₃)	RMN-1H (400 MHz, de-DMSO): 4,68 (c, 2H, CH ₂ -CF ₃), 0,91 (d, CH-CH ₃)	RMN-¹H (400 MHz, de-DMSO): 4,65 (c, 2H, $\overline{\text{CH}_2}\text{-CF}_3$), 3,33 (m, CH-O-C $\overline{\text{H}_2}$)	RMN-¹H (400 MHz, de-DMSO): 4,68 (c, 2H, CH₂-CF₃), 4,05 (m, CH-N)	RMN-¹H (400 MHz, de-DMSO): 4,68 (c, 2H, CH₂-CF₃), 4,15 (m, CH-N)	RMN-¹H (400 MHz, de-DMSO): 4,68 (c, 2H, CH₂-CF₃), 4,05 (m, CH-N)	RMN-1H (300 MHz, CDC _{[3}): 4,34 (c, 2H, O-C <u>H2</u> -CF ₃), 3,16 (m, 1 H, C <u>H</u> -O-CH ₃)		RMN-¹H (400 MHz, ds-DMSO): 1,43-1,60 (m, 4H, CH <u>2</u>), 1,88-2,00 (m, 4H, CH <u>2</u>), 2,06 (s, 6H, 2xAr- <u>CH</u> 3), 3,27 (s, 3H, OCH ₃), 4,61-4,66 (c, 2H, O <u>CH</u> 2CF ₃), 6,73 (s, 2H, ArH)
В	-CH ₂ -CH(ОС₄Н9)-(CH ₂)3-	OH3	-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₂ -OCH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-CH ₂ -CH(O C ₃ H ₇)-(CH ₂) ₃ -	I	Ι	Ι	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	-CH ₂ -CH(OC ₄ H ₉)-(CH ₂) ₃ -	-(CH ₂) ₂ -CH(OCH ₃)-(CH ₂) ₂ -
A	-CH ₂ -CH(0	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CF	-(CH ₂) ₂ -CF	-CH ₂ -CH((<u>.</u>	<u>.</u>	4	-(CH ₂) ₂ -CF	-CH2-CH(0	-(CH ₂) ₂ -CF
۵	±	I	I	I	I	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₃ -	-(CH ₂) ₄ -	I	I	ェ
ည	ш	ш	ш	ш	ш	ш	ш	ш	ш	ш	ш
2	ш	ш	ш	ш	ш	ш	ш	ш	ш	ш	ц
2	ш	ш	ш	ш	ш	ш	ш	ш	ш	ட	ш
Z	4	4	4	4	4	4	4	4	4	-4	4
>_	I	I	ェ	I	ェ	Ξ	I	Ξ	I	I	ェ
×	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	ਤੌ	c _H	ਮੂੰ ਜੁ	ε Έ	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	ਹ	CH ₃
>	GH ₃	<u>ਜੂ</u>	£	SH3	£	£	SH SH	£	I	C ₂ H ₅	CH ₃
Ej. Nº	l-1-a-15	l-1-a-16	l-1-a-17	l-1-a-18	l-1-a-19	l-1-a-20	l-1-a-21	l-1-a-22	l-1-a-23	l-1-a-24	l-1-a-25

	Isómero	,	Sis	cis/trans aprox. 10:1	Sis	Isómero	,	,	Mezcla
	Análisis	RMN-1H (400 MHz, de-DMSO): 1,27-1,30 (2m, 2H, CH2), 2,07 (s, 6H, 2xAr-CH3), 3,67-3,73 (zt, 2H, OCH2), 3,82-3,87 (m, 2H, OCH2), 4,62-4,69 (c, 2H, OCH2CF3), 6,74 (s, 2H, ArH)	RMN-1H (400 MHz, de-DMSO): 1,97 (s, 3H, Ar-CH ₃), 3,27 (s, 3H, OCH ₃), 4,59-4,66 (m, 2H, <u>CH₂</u> CF ₃), 6,75 (d, 1H, ArH), 6,86-6,89 (m, 1H, ArH), 7,13 (d, 1H, ArH)	RMN ¹H (400 MHz, de-DMSO): 1,11 (t, 3H, CH ₂ -CH ₂ O), 1,97, 2,03 (2s, cada 3H, ArCH ₃), 3,47-3,52 (c, 2H, O-CH ₂ CH ₃), 4,58-4,65 (c, 2H, O-CH ₂ CF ₃), 6,92 (d, 1H, ArH)	RMN ¹H (400 MHz, de-DMSO): 1,97, 2,03 (2s, cada 3H, Ar-CH3), 3,27 (s, 3H, OCH3), 4,58-4,65 (m, 2H, O-CH2CF3), 6,90 (d, 1H, ArH), 6,99 (d, 1H, ArH)	P.f. °C/Análisis	RMN-1H (400 MHz, de-DMSO): 3,59-3,69 (m, 2H, OCH2), 3,81-3,85 (m, 2H, OCH2), 4,54-4,61 (m, 2H, O-CH2), CH2CF3), 6,74-6,76 (m, 1H, ArH), 6,82-6,83 (d, 1H, ArH), 7,04-7,06 (d, 1H, ArH)	RMN ¹H (400 MHz, de-DMSO): 1,28-1,33 (m, 2H, C <u>Hz-CHz-O</u>), 1,98, 2,04 (2s, cada 3H, ArCH ₃), 3,67-3,74 (m, 2H, O- <u>CHz</u>), 3,84-3,88 (m, 2H, O- <u>CHz</u>), 4,59-4,65 (m, 2H, O- <u>CHz</u> CF ₃)	269
(continuación)	В	-(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -CH(OCH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-(CH2)2-CH(OC2H5)-(CH2)2-	-(CH ₂)2-CH(OCH3)-(CH2)2-	<u>в</u>	-(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -COCH ₃ -(CH ₂) ₂ - C ₂ H ₅
)	⋖	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -Cl	-(CH ₂) ₂ -Cl	-(CH ₂) ₂ -Cl	4	-(CH2)2-O-(CH2)2-	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -(
	۵	I	I	I	ェ	۵	I	I	エ
	<u></u>	ш	ш	ш	ш	్ట	ш	ш	ш
	2	Щ	ш	ш	ш	2	ш	ш	Щ
	<u>-</u>	щ	ш	ш	ш	<u>ب</u>	ш	ш	ш
	7	4	rγ	က်	က်	Z	ή	က်	-4
	>	ェ	I	I	ェ	>	ェ	I	ェ
	×	CH ₃	SH2	CH ₃	F.	×	CH3	CH ₃	CH ₃
	>	CH ³	I	Ğ.	CH ₃	>	I	G.	CH ₃
	Ej. Nº	l-1-a-26	l-1-a-27	l-1-a-28	l-1-a-29	Ej. №	l-1-a-30	l-1-a-31	l-1-a-32

123

	Isómero	cis	trans	trans	trans	cis	trans	Mezcla β
	Análisis	190-193	94-100	d)	a)	196	189	258-264
(continuacion)	В	-CH ₂ -CH-(CH ₂) ₂ - CH ₂ -OCH ₃	-CH ₂ -CH-(CH ₂) ₂ - CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ -CH-(CH ₂) ₂ - CH ₂ OCH ₃	-(CH ₂) ₂ -COCH ₃ -(CH ₂) ₂ - CH ₃	-(CH ₂) ₂ -COCH ₃ -(CH ₂) ₂ - CH ₃	-(CH ₂) ₂ -COCH ₃ -(CH ₂) ₂ - CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CH-(CH ₂) ₂ - OCH ₂ CF ₃
	۵	I	工	Ŧ	ェ	ェ	工	I
	ည	н	ш	ш	ш	ш	ь	ш
	J ²	F	Н	ш	ш	н	F	ш
	<u>ب</u>	Н	Щ	ш	ш	ш	Н	Щ
	Z	4-	4	4	4	-4	-	-4
	>	I	ェ	ェ	ェ	ェ	I	I
	×	СН3	СН3	C ₂ H ₅	CH³	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃
	M	CH3	OH3	CH ₃	OH3	CH ₃	CH3	CH ₃
	Ej. N₀	l-1-a-33	l-1-a-34	l-1-a-35	l-1-a-36	l-1-a-37	l-1-a-38	l-1-a-39

	Isómero	Mezcla β	cis	cis	trans	cis	trans	
	Análisis	236	(ә	101-102	139	(q	c)	201-204
				2	-7			т
(continuación)	В	-(CH ₂) ₂ -CH-(CH ₂) ₂ - CH ₂ OCH ₃	2-CH-(CH ₂)2- CH ₂ OCH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂	-(CH ₂) ₂ -COCH ₃ -(CH ₂) ₂ - l CH ₃	-CH ₂ -CH-(CH ₂) ₂ - CH ₂ OCH ₃	-СН-(СН ₂)2- СН2ОСН3	-CH ₂ -C(-O-CH ₂ -CH ₂ -O-)-CH ₂ -
0)	∢	-(CH ₂) ₂ -(-CH ₂ -CH-(CH ₂) ₂ - CH ₂ OCH ₃	-(CH ₂) ₂ -CF	-(CH ₂) ₂ -C	-CH ₂ -CH CH	-CH ₂ -CH-(CH ₂) ₂ - CH ₂ OCH ₃)(-0-CH ₂ -CF
	۵	I	I	I	Ι	I	Ι	-CH ₂ -(
	ော	н	ш	щ	Щ	Щ	щ	ш
	2	ш	ш	ш	LL.	Щ	Щ	ш
	بل	Ш	ш	ш	ĽL	IL	ட	ш
	Z	4-	4	4-	က်	5-	5-	4-
	>	I	I	I	Ξ	I	т	I
	×	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH3	CH ₃	CH3	CH3	C ₂ H ₅
	8	CH3	CH ₃	I	CH ₃	I	Ι	CH3
	Ej. Nº	l-1-a-40	l-1-a-41	l-1-a-42	l-1-a-43	l-1-a-44	l-1-a-45	l-1-a-46

- a) RMN- 1 H (400 MHz, d₆-DMSO): δ = 1,09 (s, 3H, CH₃), 1,12-1,15 (dm, 2H, $\underline{CH_2}$), 1,61-1,69 (tm, 2H, CH₂), 1,74-1,78 (dm, 2H, CH₃), 2,06 (s, 6H, Ar $\underline{CH_3}$), 3,11 (s, 3H, OCH₃), 4,61-4,68 (c, 2H, O $\underline{CH_2}$ CF₃), 6,73 (s, 2H, ArH), 7,81 (a, 1H, NH) ppm
- b) RMN- 1 H (600 MHz, d₆-DMSO): δ = 1,12 (t, 3H, CH₂CH₃), 1,43-1,64 (3m, 3H), 2,21-2,25 (m, 1H), 2,34-2,36 (cm, 1H), 3,32-3,45 (2m, 4H, OCH₂-CH₃,O-CH₂), 4,66-4,70 (c, 2H, OCH₂CF₃), 6,75 (d, 1H, ArH), 6,88-6,90 (m, 1H, ArH), 7,14-7,15 (d, 1H, ArH), 7,79 (s a, 1H, NH)
 - c) RMN- 1 H (400 MHz, d₆-DMSO): δ = 1,11 (t, 3H, CH₂- $\underline{\text{CH}}_3$), 1,47-1,49 (m, 1H), 1,59-1,68 (m, 1H), 2,09 (s, 3H, Ar- $\underline{\text{CH}}_3$), 3,32-3,36 (cm, 2H, O $\underline{\text{CH}}_2$), 3,41-3,47 (c, 2H, O $\underline{\text{CH}}_2$ -CH₃), 4,59-4,66 (c, 2H, O- $\underline{\text{CH}}_2$ -CF₃), 6,75 (d, 1H, ArH), 6,86-6,89 (m, 1H, ArH), 7,12-7,14 (d, 1H, ArH), 7,69 (s, a, 1H, NH)
 - d) RMN-1H (400 MHz, CDCl₃): δ = 3,42 (dd, 2H, OCH₃), 4,32 (m, 2H, O<u>CH₂</u>CF₃)
 - e) RMN-1H (400 MHz, CDCl₃): δ = 3,52 (dd, 2H, OCH₃), 4,32 (m, 2H, O<u>CH₂</u>CF₃)

Ejemplo (I-1-b-1):

5

10

Se cargan inicialmente 0,15 g (0,36 mmol) del compuesto de acuerdo con el ejemplo (I-1-a-3) con 0,44 g (1,2 equiv.)

de trietilamina y 1,5 mg de DMAP en 8 ml de EtOAc¹), y se agita a 50 °C durante 10 min. Posteriormente, se añaden gota a gota 0,043 g (1,1 equiv.) de cloruro de isobutirilo en 2 ml de EtOAc¹) durante 20 min y después se deja en agitación a 50 °C durante 6 h y después a TA durante una noche. Se mezcla con 10 ml una solución de carbonato ácido sódico, la fase orgánica se retira, la fase acuosa se extrae de nuevo con 20 ml de EtOAc¹), las fases orgánicas combinadas se secan sobre sulfato sódico. El residuo que queda después de la concentración se recoge en una mezcla de EtOAc¹) y n-heptano y se filtra de nuevo. Esto da 0,07 g del compuesto de acuerdo con la invención (I-1-b-1) = el 40% del valor teórico.

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ = 6,61 (pseudo d, 2H, aril-H), 6,37 (s, 1H, NH), 4,35 (c, 2H, CH₂-CF₃), 3,37 (s, 3H, OCH₃), 3,24 (m, 1H, CH₂-OCH₃), 2,51 (m, 3H, CH₂-Ar y CH(CH₃)₂), 2,20, (s, 3H, arilCH₃), 2,19, 1,79, 1,38 (cada m, conjuntamente 8 H ciclohexilo), 1,13 (t, 3H, Aril CH₂CH₃), 1,00 (dd, 6H, (CH₃)₂) ppm.

25 1)Acetato de etilo

De forma análoga al ejemplo (I-1-b-1), se obtiene el ejemplo (I-1-b-2).

$$H_3CO$$
 O
 O
 H_3C
 CH_3
 O
 CF_3
 H_3C
 CH_3

P.f. 198-199 °C

Ejemplo (I-1-c-1):

5

10

Inicialmente se cargan 0,15 g (0,36 mmol) del compuesto de acuerdo con el ejemplo (I-1-a-3) con 0,44 g (1,2 equiv.) de trietilamina en 8 ml de diclorometano y se agita a TA durante 5 min. Posteriormente se añaden gota a gota 0,043 g (1,1 equiv.) de cloroformiato de etilo durante 20 min y después se deja en agitación a TA durante una noche. Se mezcla con 5 ml de una solución de carbonato sódico al 10 % y la fase orgánica se retira y se seca. El residuo que queda después de la concentración se purifica por cromatografía en columna (gel de sílice, gradiente de EtOAc¹//nheptano). Esto da 0,12 g = el 68 % del valor teórico del compuesto de acuerdo con la invención (I-1-c-1). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ = 6,66 (pseudo d, 2H, aril-H), 6,37 (s, 1H, NH), 4,34 (c, 2H, CH₂-CF₃), 4,01 (c, 2H, OCH₂CH₃), 3,40 (s, 3H, OCH₃), 3,25 (m, 1H, CH-OCH₃), 2,49 (m, 2H, CH₂-Ar), 2,21 (s, 3H, arilCH₃), 2,22, 1,96, 1,75, 1,40 (cada m, juntos 8 H ciclohexilo), 1,13 (m, 6H, arilo CH₂CH₃ y OCH₂CH₃) ppm.

De forma análoga al ejemplo (I-1-c-1) y de acuerdo con la información general con respecto a la preparación, se obtienen los siguientes compuestos de fórmula (I-1-c):

R2,
M
A
B
N
O
W
Z
Y (I-1-c)
$$\cos Z = \int_{J^{1}}^{2} \cos Z$$

Isómero	trans	trans	cis	cis	cis	
Análisis	RMN- ¹ H (400 MHz, CDCl ₃): 4,34 (c, 2H, C <u>H</u> ₂ -CF ₃), 4,01 (c, 2H, OCH ₂), 3,42 (m, 3H, C <u>H</u> -OC <u>H</u> ₂)		RMN-1H (400 MHz, CDCl ₃): 4,33 (c, 2H, C <u>H₂</u> -CF ₃), 4,01 (c, 2H, OCH ₂), 3,22 (m, 1H, C <u>H</u> -OCH ₃)	RMN- ¹ H (400 MHz, CDCl ₃): 4,16 (dt, 2H, C <u>H</u> ₂ -CHF ₂), 4,03 (c, 2H, OCH ₂), 3,23 (m, 1H, C <u>H</u> -OCH ₃)	RMN- ¹ H (400 MHz, de-DMSO): 0,99, 1,11 (2t, cada 2H, O-CH ₂ -CH ₃), 1,98, 2,05 (2s, cada 3H, ArCH ₃), 3,29 (zm, 1H, CHOC ₂ H ₅), 3,46-3,52 (c, 2H, CHO-CH ₂ CH ₃), 3,94-3,99 (c, 2H, O <u>CH₂</u> CH ₃), 4,61-4,67 (m, 2H, O <u>CH₂</u> CF ₃)	RMN- ¹ H (400 MHz, CDCl ₃): 6,70 y 6,66 (cada s, 1H, Ar-H), 4,89 (s, 1H, CH-N), 4,32 (dt, 2H, CH ₂ -CF ₃), 4,17 (c, 2H, OCH ₂)
\mathbb{R}^2	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
Σ	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0
В	-CH ₂ -CH(OC ₂ H ₅)- (CH ₂) ₃ -	-CH ₂ -CH(OC ₄ H ₉)- (CH ₂) ₃ -	-СН(ОСН3)-	-(CH ₂) ₂ -CH(OCH ₃)- (CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -CH(OC ₂ H ₅)- (CH ₂) ₂ -	Ι
4	-CH ₂ -C	-CH ₂ -CI	-(CH ₂) ₂ - (CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ (CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -	-0-CH -0-CH -CH2 -
۵	I	I	I	I	I	-CH ₂ -C(-O-CH ₂ - CH ₂ -O-)-CH ₂ -
್ಲ	ш	ш	ш	ш	ш	ш
2	ш	ш	ш	ш	Ш	ш
-	ш	ш	ш	I	ш	ш
Z	4	4	4	4	κh	4
>	ェ	ェ	ェ	ェ	I	I
×	CH3	CH3	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH3	C ₂ H ₅
>	CH3	CH3	C ₂ H ₅	CH3	CH ₃	CH3
Ej. №	I-1-c-2	l-1-c-3	l-1-c-4	l-1-c-5	l-1-c-6	1-1-c-7

Ejemplo II-1:

5

Se mezclan 1,5 g (5,7 mmol) del compuesto de acuerdo con el ejemplo (XXXI-1) con 3,4 g (5 equiv.) de cloruro de tionilo y una gota de DMF. Se calienta hasta ebullición hasta finalizar el desarrollo de gases con reflujo, después la solución de reacción se concentra y se mezcla con 4 ml de diclorometano (solución 1). Se disuelven 1,5 g (1,1 equiv.) de trans-3-etoxi-1-aminociclohexancarboxilato de metilo y 0,7 g (1,2 equiv.) de trietilamina en 50 ml de diclorometano y la solución 1 se añade gota a gota durante 1 h. Después de agitar durante 18 h, se mezcla con 10 ml de agua y la fase orgánica se retira, se concentra y se purifica por cromatografía en columna. Esto da 0,56 g (= el 23 % del valor teórico) del ejemplo II-a-1.

10 RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ = 4,36 (c, 2H, CH₂-CF₃), 3,71 (s, 3H, OCH₃), 3,40 (m, 2H, CH-OCH₂) ppm.

De forma análoga al ejemplo (II-1), y de acuerdo con la información general con respecto a la preparación, se obtienen los siguientes compuestos de fórmula (II):

$$A = \begin{bmatrix} W & Z \\ O & X \end{bmatrix}$$

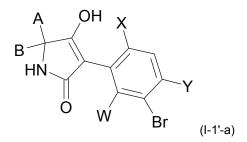
$$CO_2R^8$$

$$(II)$$

$$CO_2R^8$$

Isómero	trans		s	
ISĆ		ب <u>ر</u> ھ	Cis	
Análisis	RMN- ¹ H (400 MHz, CDCl ₃): 4,34 (c, 2H, CH ₂ -CF ₃), 3,70 (s, 3H, OCH ₃), 3,32 (m, 2H, CH-OC <u>H₂</u>)	RMN- ¹ H (300 MHz, CDCl ₃): 4,34 (c, 2H, CH ₂ -CF ₃), 3,70 (s, 3H, OCH ₃), 3,11 (m, 2H, C <u>Hz</u> -OCH ₃)	RMN-¹H (400 MHz, de-DMSO): 2,23 (s, 6H, Ar-CH₃), 3,23 (s, 3H, OCH₃), 3,50 (s, 2H, CH₂CO), 3,52 (s, 3H, CO₂CH₃), 4,58-4,65 (c, 2H, O-CH₂CF₃), 6,69 (s, 2H, ArH)	RMN- ¹ H (400 MHz, ds-DMSO): 1,84-1,97 (m, 4H, CH ₂), 2,23 (s, 6H, Ar-CH ₃), 3,51 (s, 2H, CO-CH ₂), 3,55 (s, 3H, CO ₂ CH ₃), 4,58-4,65 (c, 2H, Ar <u>H</u>)
<u></u>	SH2	CH3	CH3	CH₃
В	-CH ₂ -CH(OC ₄ H ₉)-(CH ₂)3-	-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₂ OCH ₃)- (CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -CH(OCH ₃)-(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -
4	ÇĘ	-(CH ₂) ₂ -	, (CH	CH [*]
۵	I	ェ	I	ェ
E	ш	Щ	ш	ш
2	ш	ш	ш	ш
2	ш	ш	Щ	ш
7	4	4	4	4
>	I	工	I	Ξ
×	ئ ک	CH3	J.	CH3
>	J E	CH3	CH ₃	CH³
Ē. Š	II-2	11-3	II-4	II-5

Los siguientes compuestos de fórmula (I-1'-a) que se usaron para preparar compuestos de fórmula (I-1-a) son nuevos y pueden prepararse de acuerdo con el procedimiento A:



Ej. Nº	W	Χ	Υ	Α	В	P.f.	Isómero
I-1'-a-1	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Н	-(CH ₂) ₂ -CHC	DCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	225-228	cis
I-1'-a-2	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Н	-(CH ₂) ₂ -O-(C	CH ₂) ₂ -	278	-

5 Los ácidos fenilacéticos de fórmula (XXXI') que se necesitan para preparar el compuesto (I-1'-a) se obtienen, por ejemplo, por bromación en ácido acético glacial.

Ejemplo (XXXI'-1):

$$\mathsf{Br} \overset{\mathsf{C}_2\mathsf{H}_5}{\mathsf{CO}_2\mathsf{H}}_{\mathsf{C}_2\mathsf{H}_5}$$

Inicialmente se cargan 3,85 g (20 mmol) de ácido 2,6-dietil-fenilacético en 40 ml de ácido acético glacial. A 10 °C-15 °C, se añaden gota a gota 3,2 g (20 mmol) de bromo en 12 ml de ácido acético glacial durante aprox. 40 min. Después de aprox. 2 horas, se añaden de nuevo 1,1 g de bromo en 4 ml de ácido acético glacial y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante una noche. Después de la retirada por evaporación del ácido acético glacial a vacío, el residuo se recoge en 40 ml de una solución 2 N de hidróxido sódico y se lava con MTB éter, la fase acuosa se acidifica, se extrae con diclorometano, se seca y se concentra a vacío.

Esto da 4,3 g (el 72 % del valor teórico) del compuesto (XXXI'-1). RMN- 1 H (400 MHz, d₆-DMSO): δ =1,08, 1,12 (2t, cada 3H, CH₂-CH₃), 2,54-2,60 (c, 2H, CH₂CH₃), 2,76-2,81 (c, 2H, CH₂CH₃), 3,70 (s, 2H, CH₂CO), 6,98, 7,41 (2d, cada 1H, Ar-H) ppm.

Ejemplo (I-2-a-1):

- Inicialmente se cargan 1,36 g (34 mmol) de hidruro sódico (al 60 %) en 30 ml de THF y se añaden gota a gota 3,10 g (31 mmol) de trifluoroetanol, después de que el desprendimiento de gas haya finalizado, se añaden 6,48 g (34 mmol) de yoduro de cobre (I), se añade lentamente gota a gota una solución de 2,00 g (6,18 mmol) de (I-2-a-1') (conocido en términos genéricos por el documento WO 98/05638) disuelto en 20 ml de THF y se lleva a ebullición a reflujo durante 2,5 h.
- Para el procesamiento, la mezcla enfriada se mezcla con agua, se acidifica con HCl dil., se extrae por agitación con éter y acetato de etilo, la fase orgánica se seca, se filtra y e concentra.
 Esto da 1,57 g (el 70 % del valor teórico) del ejemplo (I-2-a-1); logP (HCOOH) 2,59.

RMN- 1 H (CD₃CN): δ = 1,80-2,20 (m, 8H), 2,15 (s, 3H), 3,35 (m, 2H), 7,15 (m, 1H), 7,30 (m, 1H), 7,35 (m, 1H) ppm.

Ejemplo (I-2-a-2):

Inicialmente se cargan 0,294 g (2,62 mmol) de terc-butóxido potásico en 7 ml de DMF²), se enfría a 0 °C, se añade gota a gota una solución de 0,732 g (1,75 mmol) del ejemplo (III-1) en 3 ml de DMF²) a 0-10 °C y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante una noche.

Para el procesamiento, la DMF²⁾ se retira por evaporación rotatoria, el residuo se agita en agua, la fase alcalina se extrae con metil terc-butil éter, la fase acuosa se acidifica con ácido clorhídrico, se extrae con diclorometano, se seca, se filtra y se concentra. El producto en bruto se purifica por medio de cromatografía sobre gel de sílice (eluyente: acetato de etilo/ciclohexano).

²⁾ Dimetilformamida

10

20

25

0,416 g (el 57 % del valor teórico) del ejemplo (I-2-a-1), logP (HCOOH) 2,45 RMN- 1 H (d₆-DMSO): δ = 1,50 (m, 2H), 2,10 (s, 6H), 2,20 (m, 2H), 3,65 (m, 2H), 3,95 (m, 2H), 6,80 (s, 2H) ppm.

De forma análoga a los ejemplos (I-2-a-1) y (I-2-a-2), y de acuerdo con la información general con respecto a la preparación, se obtienen los siguientes compuestos de fórmula (I-2-a):

Ej. №	W	Х	Υ	Z	J ¹	J ²	J^3	Α	В	Análisis	Isómero
I-2-a-3	Н	CH₃	Н	3-	F	F	F	-(CH ₂) ₂ -CHC	OCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	a)	cis
I-2-a-4	Н	CH ₃	Н	3-	F	F	F	-(CH ₂) ₂ -CHC	OCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	b)	trans
I-2-a-5	CH₃	CH ₃	Н	4-	F	F	F	-(CH ₂) ₂ -CHC	OCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	c)	cis
I-2-a-6	CH₃	CH₃	Н	4-	F	F	F	-(CH ₂) ₂ -CHC	OCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	d)	trans

a) RMN- 1 H (d₆-DMSO): δ = 1,50 (m, 2H), 1,65 (m, 2H), 2,05 (m, 4H), 2,10 (s, 3H), 3,25 (m, 1H), 3,30 (s, 3H), 4,65 (m, 2H), 6,80 (m, 1H), 6,95 (m, 1H), 7,15 (m, 1H) ppm.

b) RMN- 1 H (d₆-DMSO): δ = 1,40 (m, 2H), 1,70 (m, 2H), 1,95 (m, 2H), 2,10 (s, 3H), 2,15 (m, 2H), 3,30 (s, 3H), 3,50 (m, 1H), 4,65 (m, 2H), 6,80 (m, 1H), 6,95 (m, 1H), 7,15 (m, 1H) ppm.

c) RMN- 1 H (d₆-DMSO): δ = 1,45 (m, 2H), 1,65 (m, 2H), 2,00 (m, 4H), 2,05 (s, 3H), 3,20 (m, 1H), 3,28 (s, 3H), 4,65 (m, 2H), 6.75 (m, 2H) ppm.

d) RMN- 1 H (d₆-DMSO): δ = 1,41 (m, 2H), 1,75 (m, 2H), 1,95 (m, 2H), 2,06 (s, 3H), 2,15 (m, 2H), 3,25 (s, 3H), 3,52 (m, 1H), 4,65 (m, 2H), 6,75 (m, 2H) ppm.

Ejemplo (I-2-b-1):

Inicialmente se cargan 56 mg (0,16 mmol) del ejemplo I-2-a-1 en 10 ml de diclorometano, se añaden 18 mg (0,18 mmol) de trietilamina a temperatura ambiente, se añaden gota a gota 21 mg (0,17 mmol) de cloruro de pivaloílo a 0-10 °C y se agita a temperatura ambiente durante 1 h.

Para el procesamiento, la mezcla se extrae por agitación con ácido cítrico dil. y NaOH al 5 %, la fase orgánica se seca y se concentra.

Esto da 61 mg (el 83 % del valor teórico) del ejemplo (I-2-b-1), logP (HCOOH) 4,69

RMN-¹H (d_6 -DMSO): δ = 1,10 (s, 9H), 1,80-2,20 (m, 8H), 2,15 (s,3H), 4,65 (m, 2H), 6,75 (m,1H), 7,00 (m, 1H), 7,20 (m, 1H) ppm.

Ejemplo (III-1):

5

10

Se lleva a ebullición a reflujo 0,621 g (3,56 mmol) de 1-hidroxi-tetrahidropiran-carboxilato de etilo y 1,00 g (3,56 mmol) de cloruro de 2,6-dimetil-4-trifluoroetoxi-fenilacetilo en 20 ml de tolueno durante 12 h.

Para el procesamiento, el tolueno se retira por evaporación rotatoria, el residuo se reparte entre metil t-butil éter y una solución al 5 % de hidróxido sódico, la fase orgánica se seca y se concentra. Esto da 0,732 g (el 47 % del valor teórico) del compuesto (III-1), logP (HCOOH) 3,78. RMN- 1 H (d₆-DMSO): δ = 1,15 (m, 3H), 1,80-2,00 (m, 4H), 2,25 (s, 6H), 3,40-3,70 (m, 4H), 4,05 (m, 2H), 6,75 (m, 2H) ppm.

20 **Ejemplo I-6-a-1**:

25

Se disuelven 300 mg (0,934 mmol) del compuesto de acuerdo con el ejemplo (I-6'-a-1) en 5 ml de colidina y se mezcla con 702 mg (6,26 mmol) de terc-butóxido potásico (solución 1). En un matraz separado, se disuelven 178 mg (0,934 mmol) de yoduro de cobre (I), 841 mg (8,4 mmol) de trifluoroetanol y 210 mg (1,87 mmol) de terc-butóxido potásico en 5 ml de colidina. La solución 1 se añade gota a gota a esto, el recipiente se aclara con 2 ml de DMF y la mezcla de reacción se agita a 145 °C en un microondas durante 1 hora. El disolvente se retira por extracción a vacío, el residuo se recoge en agua y se filtra a través de Celite. Al filtrado se le añaden 10 ml de una solución de cloruro de amonio y se acidifica con ácido clorhídrico 2 N. El sólido que precipita a este respecto se retira por filtración con succión y se seca.

30 Rendimiento: 185 mg (el 58 % del valor teórico). RMN-¹H, (400 MHz, CDCl₃): 1,38-1,48 (m, 1H), 1,70 (mc, 3H), 2,05 y 2,10 (cada s, cada 3H), 3,15 (mc, 2H), 4,31 (c, 2H), 6,65 (s, 2H) ppm.

El compuesto de fórmula (I-6'-a-1) que se usa para preparar el compuesto de fórmula (I-6-a-1) es nuevo y puede prepararse de acuerdo con el procedimiento F:

Ejemplo (I-6'-a-1):

5 RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): 1,43 (mc, 1H), 1,68 (mc. 3H), 2,08 y 2,11 (cada s, cada 3H), 2,98 y 3,28 (cada mc, cada 1H), 7,18 (s, 2H) ppm.

Ejemplo I-6-c-1:

$$\mathsf{F}_{\mathsf{F}}^{\mathsf{F}} \overset{\mathsf{O}}{\underset{\mathsf{CH}_{3}}{\bigvee}} \overset{\mathsf{O}}{\underset{\mathsf{OC}_{2}\mathsf{H}_{e}}{\bigvee}}$$

Se disuelven 69 mg (0,2 mmol) del compuesto de acuerdo con el ejemplo (I-6-a-1) en 5 ml de diclorometano y se mezclan con 24 mg (0,22 mmol) de cloroformiato de etilo y 62 mg (0,6 mmol) de trietilamina. Se deja a temperatura ambiente durante 30 minutos. Se concentra y se purifica por medio de HPLC preparativa (FI-18, gradiente de acetonitrilo/agua (ácido trifluoroacético al 1 %)).

Rendimiento: 57 mg.

RMN-¹H (400 MHz CDCl₃): 1,21 (t, 3H), 1,50 (mc, 1H), 1,65-1,88 (m, 3H), 1,94 (mc, 1H), 2,06 y 2,09 (cada s, cada 3 H), 3,11 y 3,80 (cada mc, cada 1H), 4,12 (mc, 2H), 4,30 (c, 2H), 6,62 (s, 2H) ppm.

Ejemplo I-8-a-1:

15

20

Se disuelven 0,3 g de 8-(4-bromo-2,6-dietilfenil)-9-hidroxi-1,2,4,5-tetrahidro-7H-pirazolo[1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-7-ona (conocida por el documento WO99/047525 ej.: 1.087) en una atmósfera de nitrógeno con 2 equiv. (0,176 g) de t-butóxido potásico en 5 ml de colidina (solución 1).

Posteriormente se suspenden 150 mg de yoduro de cobre (I), 0,69 g de 2,2,2-trifluoroetanol y 6,7 equiv. (0,591 g) de t-butóxido potásico en 5 ml de colidina bajo atmósfera de nitrógeno. Se añade la solución 1 y se deja en agitación a 145 °C durante 1 h en condiciones de microondas.

El disolvente se retira a presión reducida y el residuo restante se recoge en agua. El residuo restante se retira por filtración y las aguas madre se ajustan a pH = 1 con ácido clorhídrico 1 N. Después de la extracción con acetato de etilo y el secado sobre sulfato sódico, se concentra, obteniendo 0,275 g del compuesto de acuerdo con la invención I-8-a-1.

De forma análoga al ejemplo (I-8-a-1), y de acuerdo con la información general con respecto a la preparación, se obtienen los siguientes compuestos de fórmula (I-8-a):

Ej. Nº	W	Х	Υ	Z	J ¹	J ²	J ³	А	D	Análisis
I-8-a-1	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Н	4-	F	F	F	-(CH ₂) ₂ -O-(CH	2)2-	RMN- ¹ H (400 MHz CDCl ₃): 6,72 (m, 2H, Ar-H) 4,32 (m, 2H, CF ₃ -CH ₂), 3,75 (m, 2H, CH ₂ -N)
I-8-a-2	C ₂ H ₅	CH ₃	Н	4-	F	F	F	-(CH ₂) ₂ -O-(CH	2)2-	RMN- ¹ H (400 MHz CDCl ₃): 6,70 (d, 1H, Ar-H) 6,60 (d, 1H, Ar-H), 4,32 (m, 2H, CF ₃ -CH ₂), 3,80 (m, 2H, CH ₂ -N)
I-8-a-3	CH₃	CH₃	Н	4-	F	F	F	-(CH ₂) ₂ -O-(CH	2)2-	RMN- ¹ H (400 MHz CDCl ₃): 6,72 (d, 1H, Ar-H) 6,62 (d, 1H, Ar-H), 4,32 (m, 2H, CF ₃ -CH ₂), 3,82 (m, 2H, CH ₂ -N)
I-8-a-4	C ₂ H ₅	CH ₃	Н	4-	F	F	F	-(CH ₂) ₄ -		RMN- ¹ H (400 MHz CDCl ₃): δ = 3,68 (m,4H, <u>CH</u> ₂ N), 4,32(m,2H,O <u>CH</u> ₂ CF ₃)
I-8-a-5	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Н	4-	F	F	F	-(CH ₂) ₄ -		RMN- ¹ H (400 MHz CDCl ₃): 6,68 (d, 2H, Ar-H), 4,33 (m, 2H, CF ₃ -CH ₂), 3,62 (m, 4H, CH ₂ -N)
I-8-a-6	CH₃	CH₃	Н	4-	F	F	F	-(CH ₂) ₄ -		RMN- ¹ H (400 MHz CDCl ₃): 6,68 (d, 2H, Ar-H), 4,33 (m, 2H, CF ₃ -CH ₂), 3,62 (m, 2H, CH ₂ -N)

Ejemplo I-8-b-1:

10

5 Se disuelven 0,05 g del compuesto de acuerdo con el ejemplo I-8-a-4 bajo atmósfera de nitrógeno en 1 ml de diclorometano. Posteriormente se añaden 17 mg de cloruro de 2,2-dimetilpropanoílo y 17 mg de trietilamina y se agita a temperatura ambiente durante una noche.

La mezcla se añade a 5 ml de agua y las fases se separan por medio de un cartucho de extracción. La fase orgánica se concentra y después el residuo se purifica por cromatografía HPLC de fase inversa (gradiente de acetonitrilo/agua, TFA al 0,05 %). Esto da 0,024 g del compuesto de acuerdo con la invención I-8-b-1. RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): 6,67 (s, 2H, Ar-H), 4,32 (c, 2H, OCH₂CF₃), 1,92 (m, 4H, CH₂), 1,05 (s, 9H, t-Bu).

De forma análoga al ejemplo (I-8-b-1), y de acuerdo con la información general con respecto a la preparación, se obtienen los siguientes compuestos de fórmula (I-8-b):

Ej. Nº	W	Х	Υ	Z	J ¹	J ²	J ³	А	D	R ¹	Análisis
I-8-b-2	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Н	4-	F	F	F	-(CH ₂) ₂ -O-(CH	2)2-	C(CH ₃) ₃	a)
I-8-b-3	C ₂ H ₅	CH ₃	Н	4-	F	F	F	-(CH ₂) ₂ -O-(CH	2)2-	CH(CH ₃) ₂	b)
I-8-b-4	C ₂ H ₅	CH ₃	Н	4-	F	F	F	-(CH ₂) ₄ -		C(CH ₃) ₃	c)
I-8-b-5	CH ₃	CH ₃	Н	4-	F	F	F	-(CH ₂) ₄ -		CH(CH ₃) ₂	d)
I-8-b-6	CH ₃	CH ₃	Н	4-	F	F	F	-(CH ₂) ₂ -O-(CH	2)2-	C(CH ₃) ₃	e)
I-8-b-7	CH ₃	CH ₃	Н	4-	F	F	F	-(CH ₂) ₂ -O-(CH	2)2-	CH(CH ₃) ₂	f)

- a) RMN-1H (400 MHz, CDCl₃): 6,67 (s, 2H, Ar-H), 4,32 (c, 2H, OCH₂CF₃), 3,86 (m, 4H, CH₂-N), 1,03 (s, 9H, t-Bu)
- b) RMN-1H (400 MHz, CDCl₃): 6,67 y 6,62 (cada d, 1H, Ar-H), 4,32 (c, 2H, OCH₂CF₃), 2,47 (m, 1H, C<u>H</u>(CH₃)₂)
- c) RMN-1H (400 MHz, CDCl₃): 6,67 y 6,62 (cada d, 1H, Ar-H), 4,32 (c, 2H, OCH₂CF₃), 1,92 (m, 4H, CH₂), 1,09 (d, 9H, t-Bu)
- d) $RMN_{-}^{-1}H$ (400 MHz, $CDCI_3$): 6,62 (s, 2H, Ar-H), 4,32 (c, 2H, OCH_2CF_3), 1,92 (m, 4H, CH_2), 1,05 (d, 6H, $CH(CH_3)_2$)
- e) RMN-1H (400 MHz, CDCl₃): 6,62 (s, 2H, Ar-H), 4,32 (c, 2H, OCH₂CF₃), 3,88 (m, 4H, CH₂-N), 1,08 (s, 9H, t-Bu)
- f) RMN- 1 H (400 MHz, CDCl₃): 6,64 (s, 2H, Ar-H), 4,32 (c, 2H, OCH₂CF₃), 3,87 (m, 4H, CH₂-N), 1,02 (d, 9H, CH(CH₃)₂)

Ejemplo I-8-c-1:

5

10

15

20

Se disuelven 0,58 g del compuesto de acuerdo con la invención I-8-a-4 en 5 ml de diclorometano y se mezclan con 0,187 g de cloroformiato de etilo y 0,206 g de trietilamina. Se deja en agitación a temperatura ambiente durante 18 h y se añaden 10 ml de agua. Después de la extracción de la fase acuosa usando un cartucho de extracción, se concentra y se purifica por medio de HPLC preparativa (FI-18, gradiente de acetonitrilo/agua (ácido trifluoroacético al 1 %)). Esto da 0,03 g del compuesto de acuerdo con la invención I-8-c-1.

De forma análoga al ejemplo (I-8-c-1), y de acuerdo con la información general con respecto a la preparación, se obtienen los siguientes compuestos de fórmula (I-8-c):

Ej. Nº	W	Х	Υ	Z	J ¹	J ²	J ³	Α	D	L	М	R ²	Análisis
I-8-c-1	C ₂ H ₅	CH ₃	Н	4-	F	F	F	-(Ch	H ₂) ₄ -	0	0	C ₂ H ₅	a)
I-8-c-2	C ₂ H ₅	CH ₃	Н	4-	F	F	F	-(Ch	H ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	0	0	C ₂ H ₅	b)
Î-8-c-3	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Н	4-	F	F	F	-(Ch	H ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	0	0	C ₂ H ₅	c)
I-8-c-4	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Н	4-	F	F	F	-(Ch	H ₂) ₄ -	0	0	C ₂ H ₅	d)
I-8-c-5	CH ₃	CH ₃	Н	4-	F	F	F	-(Cŀ	H ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	0	0	C ₂ H ₅	e)
Î-8-c-6	CH₃	CH₃	Н	4-	F	F	F	-(CH	H ₂) ₄ -	0	0	C ₂ H ₅	f)

- a) $RMN^{-1}H$ (400 MHz CDCl₃): 6,70 (s, 1H, Ar-H), 6,67 (s, 1H, Ar-H), 4,32 (m, 2H, CF₃-CH₂), 4,14 (m, 2H, CH₂-OC(=O))
- b) RMN- 1 H (400 MHz CDCl₃): 6,70 (d, 1H, Ar-H) 6,65 (d, 1H, Ar-H), 4,32 (m, 2H, CF₃-CH₂), 4,16 (m, 2H, CH₂-OC(=O))
- c) RMN-1H (400 MHz CDCI₃): 6,68 (d, 2H, Ar-H), 4,32 (m, 2H, CF₃-CH₂), 4,14 (m, 2H, CH₂-OC(=O))
- d) RMN-1H (400 MHz CDCI₃): 6,68 (d, 2H, Ar-H), 4,34 (m, 2H, CF₃-CH₂), 4,16 (m, 2H, CH₂-OC(=O))
- e) RMN-1H (400 MHz CDCI₃): 6,68 (d, 2H, Ar-H), 4,30 (m, 2H, CF₃-CH₂), 4,17 (m, 2H, CH₂-OC(=O))
- f) RMN-1H (400 MHz CDCl₃): 6,65 (d, 2H, Ar-H), 4,32 (m, 2H, CF₃-CH₂), 4,16 (m, 2H, CH₂-OC(=O))
- 10 Ácido 2,6-dimetil-4-trifluoroetoxi-fenilacético (Ejemplo XXXI-1)

Inicialmente se cargan 18,05 g (451 mmol) de hidruro sódico en 500 ml de DMF, se añaden gota a gota 41,05 g (410 mmol) de trifluoroetanol, después de que el desprendimiento de gas haya finalizado, se añaden 15,63 g (82 mmol) de yoduro de cobre (I), se añade lentamente gota a gota una solución de 21,10 g (82 mmol) de 2,6-dimetil-4-bromofenilacetato de metilo en 100 ml de DMF y la mezcla se lleva a ebullición a reflujo durante 2,5 h.

Para el procesamiento, la mezcla se concentra, el residuo se mezcla con agua y se extrae por agitación repetidamente con éter dietílico, la fase de éter se seca, se filtra y se concentra:

12,73 g de N,N-dimetil-2,6-dimetil-4-trifluoroetoxi-fenilacetamida.

La fase acuosa se acidifica con ácido clorhídrico y se extrae repetidamente con diclorometano, la fase orgánica se seca y se concentra por evaporación rotatoria:

7,66 g de ácido arilacético.

5

15

20

25

Se llevan a ebullición 12,73 g de N,N-dimetil-2,6-dimetil-4-trifluoroetoxi-fenilacetamida en una solución de 58 g de hidróxido potásico en 165 ml de metanol y 43 ml de agua durante 36 h. Para el procesamiento, el metanol se retira por evaporación rotatoria, el residuo se reparte entre agua y diclorometano, la fase acuosa se acidifica con ácido clorhídrico y los cristales precipitados se retiran por filtración con succión y se secan. De este modo, se obtienen 11,6 g más del ácido fenilacético (XXXI-1).

Rendimiento total: 19,3 g (el 90 % del valor teórico) de ácido 2,6-dimetil-4-trifluoroetoxi-fenilacético (XXXI-1) RMN- 1 H (d₆-DMSO): δ = 2,25 (s, 6H), 3,50 (s,2H), 4,60 (m,2H), 6,75 (s,2H) ppm. logP (HCOOH) 2,51.

Los valores de logP indicados en las tablas anteriores y ejemplos de preparación se determinan de acuerdo con la Directiva de la EEC 79/831 Anexo V.A8 por HPLC (Cromatografía Líquida de Alto Rendimiento) en una columna de fase inversa (C 18). Temperatura: 43 °C.

La determinación se realiza en el intervalo ácido a pH 2,3 con ácido fosfórico acuoso al 0,1 % y acetonitrilo como eluyente; gradiente lineal de acetonitrilo al 10 % hasta acetonitrilo al 95 %.

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

La determinación por CL-EM en el intervalo neutro se realiza a pH 7,8 con una solución acuosa 0,001 molar de carbonato ácido amónico y acetonitrilo como eluyente; gradiente lineal de acetonitrilo al 10 % hasta acetonitrilo al 95 %.

La calibración se realiza con alcan-2-onas sin ramificar (con 3 a 16 átomos de carbono), cuyos valores de logP son conocidos (determinación de valores de logP por medio de los tiempos de retención por interpolación lineal entre dos alcanonas sucesivas).

Los valores lambda-máx se determinaron usando los espectros UV de 200 nm a 400 nm en los máximos de las señales cromatográficas.

Ejemplos de aplicación

Ejemplo 1

5

10

15

25

30

35

40

Ensayo Myzus (tratamiento por pulverización MYZUPE)

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

1,5 partes en peso de dimetilformamida
Emulsionante: 0,5 partes en peso de alquilaril poliglicol éter

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

20 Se pulverizan discos de hoja de col China (*Brassica pekinensis*) infestadas con todas las fases del pulgón verde del melocotonero (*Myzus persicae*) con una preparación del principio activo de la concentración deseada.

Después del tiempo deseado, se determina el efecto en %. 100 % significa a este respecto que todos los pulgones se han muerto; 0 % significa que no se ha muerto ningún pulgón.

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

Ej. Nº.: I-1-a-1, I-1-a-3, I-1-a-4, I-1-a-5, I-1-a-6, I-1-a-7, I-1-a-8, I-1-a-10, I-1-a-12, I-1-a-13, I-1-a-14, I-1-a-15, I-1-a-17, I-1-a-18, I-1-a-19, I-1-a-23, I-1-a-24, I-1-a-25, I-1-a-26, I-1-a-27, I-1-a-28, I-1-a-29, I-1-a-30, I-1-a-31, I-1-a-32, I-1-a-33, I-1-a-34, I-1-a-35, I-1-a-36, I-1-a-37, I-1-a-38, I-1-a-39, I-1-a-40, I-1-a-41, I-1-a-42, I-1-a-43, I-1-a-44, I-1-a-45, I-1-a-46, I-1-a-48, I-1-b-1, I-1-c-1, I-1-c-2, I-1-c-3, I-1-c-4, I-1-c-5, I-1-c-6, I-2-a-1, I-2-a-2, I-2-a-3, I-2-a-4, I-2-a-5, I-2-a-6, I-8-a-2, I-8-b-3, I-8-b-5

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

Ej. Nº: I-1-a-20

Ejemplo 2

Ensayo Phaedon (Tratamiento por pulverización PHAECO)

Disolvente: 78,0 partes en peso de acetona

1,5 partes en peso de dimetilformamida

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

Para preparar una preparación apropiada del principio activo, se mezcló 1 parte en peso del principio activo con las cantidades de disolvente y emulsionante indicadas y el concentrado se diluye con agua que contiene emulsionante a la concentración deseada.

Se pulverizan discos de hoja de col China (*Brassica pekinensis*) con una preparación del principio activo de la concentración deseada y, después del secado, se coloniza con larvas del escarabajo de la mostaza (*Phaedon cochleariae*).

Después del tiempo deseado, se determina el efecto en %. 100 % significa a este respecto que todas las larvas de escarabajo se han muerto; 0 % significa que no se ha muerto ninguna larva del escarabajo.

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

Ej. Nº.: I-1-a-1, I-1-a-3, I-1-a-8, I-1-a-11, I-1-a-13, I-1-a-14, I-1-a-15, I-1-a-16, I-1-a-18, I-1-a-19, I-1-a-21, I-1-a-23, I-1-a-27, I-1-a-28, I-1-a-30, I-1-a-31, I-1-a-32, I-1-a-33, I-1-c-6, I-2-a-5

Ejemplo 3

10

30

Ensayo Tetranychus; resistente a OP (tratamiento por pulverización TETRUR)

5 Disolvente: 78,0 partes en peso de acetona

Emulsionante:

partes en peso de dimetilformamida 1,5 0.5 partes en peso de alquilaril poliglicol éter

Para preparar una preparación apropiada del principio activo, se mezcla 1 parte en peso del principio activo con las cantidades de disolvente y emulsionante indicadas, y la concentración se diluye con agua que contiene emulsionante a la concentración deseada.

Se pulverizaron discos de hojas de judía francesa (Phaseolus vulgaris) infestadas con todas las fases del ácaro de la arañuela de dos manchas (Tetranychus urticae) con una preparación del principio activo a la concentración deseada.

Después del tiempo deseado, el efecto se determina en %. 100 % significa a este respecto que todos los ácaros de la arañuela se han muerto; el 0 % significa que ningún ácaro de la arañuela ha muerto.

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

Ei. №:: I-1-a-4. I-1-a-5. I-1-a-6. I-1-a-7. I-1-a-8. I-1-a-10. I-1-a-14. I-1-a-17. I-1-a-2. I-1-a-25. I-1-a-26. I-1-a-28. I-1a-3, I-1-a-30, I-1-a-31, I-1-a-32, I-1-b-1, I-1-c-1, I-1-c-2, I-1-c-3, I-1-c-4, I-1-c-5, I-1-c-6, I-2-a-5, I-2-a-6, I-2-b-1, I-8c-1, I-8-a-2, I-8-b-3, I-8-b-5

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

Ej. Nº.: I-1-a-16, I-1-a-19

Ejemplo 4

Ensayo de Spodoptera frugiperda (tratamiento por pulverización SPODFR)

78,0 25 Disolvente: partes en peso de acetona

partes en peso de dimetilformamida 1,5 Emulsionante: 0.5 partes en peso de alquilaril poliglicol éter

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

Se pulverizan discos de hojas de maíz (Zea mays) con una preparación del principio activo de la concentración deseada y, después de secar, se coloniza con orugas del gusano cogollero (Spodoptera frugiperda).

Después del tiempo deseado, el efecto se determina en %. 100 % significa a este respecto que todas las orugas se han muerto; 0 % significa que no se ha muerto ninguna oruga.

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

Ej. Nº.: I-1-a-27, I-1-a-28, I-1-a-32, I-1-a-36, I-1-a-39, I-1-c-1

Ejemplo 5

Ensayo de Meloidogyne incognita (MELGIN)

40 Disolvente: 78,0 partes en peso de acetona

> partes en peso de dimetilformamida 1,5 0,5 partes en peso de alquilaril poliglicol éter

Emulsionante:

Para preparar una preparación apropiada del principio activo se mezcla 1 parte en peso del principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsificador, y el concentrado se diluye a la concentración deseada con agua.

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

Después del tiempo deseado, el efecto nematicida se determina por la formación de agallas en %. 100 % significa a este respecto que no se encontraron agallas; 0 % significa que el número de agallas en las plantas tratadas corresponden al de un control no tratado.

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

Ej. Nº: I-1-a-25, I-1-c-6

Ejemplo 6

5

15

25

30

35

40

Ensayo Lucilia cuprina (LUCICU)

Disolvente: dimetilsulfóxido

Para preparar una preparación apropiada del principio activo se mezcla 1 parte en peso del principio activo con la cantidad indicada de disolvente y el concentrado se diluye a la concentración deseada con aqua.

Se colonizan recipientes que contienen carne de caballo tratada con la preparación del principio activo de la concentración deseada, con larvas de *Lucilia cuprina*.

Después del tiempo deseado, se determina el % de muerte. 100 % significa a este respecto que todas las larvas se han muerto; 0 % significa que ninguna larva se ha muerto.

En este ensayo, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran, a una cantidad de aplicación de 100 ppm, un efecto de \geq 80 %:

Ej. Nº.: I-1-a-25, I-1-a-3, I-2-a-5, I-2-a-6

Ejemplo 7

20 Ensayo de Boophilus microplus (inyección BOOPMI)

Disolvente: dimetilsulfóxido

Para preparar una preparación apropiada del principio activo se mezcla 1 parte en peso del principio activo con la cantidad indicada de disolvente y el concentrado se diluye a la concentración deseada con agua. La solución del principio activo se inyectó en el abdomen (*Boophilus microplus*), los animales se transfirieron a placas y se mantuvieron en una habitación de clima controlado. El control del efecto se realiza con la puesta de huevos fértiles.

Después del tiempo deseado, se determina el efecto en %. 100 % significa a este respecto que ninguna de las garrapatas había puesto ningún huevo fértil.

En este ensayo, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran a una cantidad de aplicación de 20 ppm, un efecto de \geq 80 %:

Ej. Nº: I-1-a-25, I-1-a-3, I-1-a-7, I-1-c-4, I-1-c-5, I-2-a-5, I-2-a-6

Ejemplo 8

Potenciación de la actividad por sales de amonio/fosfonio en combinación con potenciadores de la penetración.

Ensayo de Myzus persicae

Disolvente: 7 partes en peso de dimetilformamida Emulsionante: 1 parte en peso de alquilaril poliglicol éter

Para preparar una preparación apropiada del principio activo se mezcla 1 parte en peso del principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante y el concentrado se diluye hasta la concentración deseada con agua. Para la aplicación con las sales de amonio o fosfonio y el potenciador de la penetración (éster metílico de aceite de colza 500 EW), cada uno de estos se añade al caldo de pulverización a una concentración de 1000 ppm.

Se tratan plantas de pimiento ornamental (*Capsicum annuum*) muy infestadas con el pulgón verde del melocotonero (*Myzus persicae*) pulverizando hasta el punto de goteo con la preparación del principio activo en la concentración deseada. Después del tiempo deseado, se determina la muerte en %. 100 % significa a este respecto que todos los animales se han muerto; 0 % significa que ningún animal se ha muerto.

Tabla

Principio activo	Concentración/ppm	Proporción de muerte / % después de 6 días			e 6 días
			+ AS	+ RME	+ RME + AS
			(1000 ppm)	(1000 ppm)	(cada uno 1000 ppm)
I-1-a-25	0,8	0	0	40	55

Ejemplo 9

10

Ensayo de Aphis gossypii

5 Disolvente: 7 partes en peso de dimetilformamida Emulsionante: 1 parte en peso de alquilaril poliglicol éter

Para preparar una preparación apropiada del principio activo se mezcla 1 parte en peso del principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante y el concentrado se diluye a la concentración deseada con agua que contiene emulsionante. Para la aplicación con sales de amonio o fosfonio y los potenciadores de penetración (éster metilíco de aceite de colza 500 EW), cada uno de estos se añade al caldo de pulverización a una concentración de 1000 ppm.

Se tratan plantas de algodón (*Gossypium hirsutum*) muy infestadas con el áfido del algodón (*Aphis gossypii*) pulverizando hasta el punto de goteo con la preparación del principio activo de la concentración deseada.

Después del tiempo deseado, se determina el % de muerte. 100 % significa a este respecto que todos los áfidos se han muerto; 0 % significa que no se ha muerto ningún áfido.

Tabla

Principio activo	Concentración/ppm	Proporción de muerte/% después de 6 días			
			+ AS	+ RME	+ RME + AS
			(1000 ppm)	(1000 ppm)	(cada uno 1000 ppm)
I-1-a-25	0,8	0	35	20	85
I-1-a-29	4	10	15	80	95
I-1-a-31	4	0	10	5	35

Ejemplo 10

- 1. Acción herbicida en la pre-emergencia
- Se colocan semillas de maleza de monocotiledóneas y dicotiledóneas y de plantas de cultivo en limo arenoso en macetas de fibra de madera y se cubrieron con tierra. Después, los compuestos del ensayo, formulados en forma de polvos humectables (WP), se aplican a la superficie de la tierra de cubierta como una suspensión acuosa con una cantidad de aplicación de agua de 600 l/ha convertida, con 0,2 % de agentes humectantes añadidos a diferentes dosificaciones.
- Después del tratamiento, los tiestos se colocan en un invernadero y se mantienen en buenas condiciones de crecimiento para las plantas del ensayo. La evaluación visual del daño emergente en las plantas del ensayo se efectúa después de un periodo de ensayo de aproximadamente 3 semanas en comparación con los controles no tratados (efecto herbicida en porcentaje: efecto del 100 % = las plantas mueren, efecto del 0 % = como plantas control).
- Además de los compuestos mencionados anteriormente, los siguientes compuestos en la pre-emergencia con 320 g/ha i.a. muestran un efecto de ≥ 80 % frente a Alopecurus myosuroides, Echinocloa crus-galli, Lolium multiflorum y Setaria viridis: I-1-a-6, I-1-a-7, I-1-a-9, I-1-a-12, I-1-a-13, I-1-a-14, I-1-a-16, I-1-a-19, I-1-a-22, I-1-a-33, I-1-a-34, I-1-a-35, I-1-a-37, I-1-a-38, I-1-a-39, I-1-a-40, I-1-a-41, I-1-b-2, I-1-c-2, I-1-c-3, I-1-c-6, I-2-a-5.

Además de los compuestos mencionados anteriormente, los siguientes compuestos en la pre-emergencia con 80 g/ha i.a. muestran un efecto de \geq 80 % frente a Alopecurus myosuroides, Echinocloa crus-galli, Lolium multiflorum y Setaria viridis: I-1-a-1, I-1-a-2, I-1-a-3, I-1-a-4, I-1-a-5, I-1-a-8, I-1-a-17, I-1-a-18, I-1-a-21, I-1-a-25, I-1-b-1, I-1-c-1, I-1-c-4, I-1-c-5.

5 2. Acción herbicida en la post-emergencia

Se colocan semillas de maleza de monocotiledóneas y dicotiledóneas y de plantas de cultivo en limo arenoso en macetas de fibra de madera, cubiertas con tierra y se cultivan en un invernadero en buenas condiciones de crecimiento. De 2-3 semanas después de sembrar, las plantas ensayadas se tratan en la fase de una hoja. Los compuestos del ensayo, formulados como polvos humectables (WP), se pulverizan sobre las partes verdes de las plantas a diferentes dosificaciones con una cantidad de aplicación de agua de 600 l/ha convertido, con agente humectante añadido al 0,2 %. Después de un tiempo de espera de aprox. 3 semanas de las plantas del ensayo en el invernadero en condiciones de crecimiento óptimas se evalúa el efecto de las preparaciones visualmente por comparación con los controles no tratados (efecto herbicida en porcentaje: efecto del 100 % = las plantas mueren, efecto del 0 % = como plantas control).

Además de los compuestos mencionados anteriormente, los siguientes compuestos en la post-emergencia con 80 g/ha muestran un efecto de ≥ 80 % frente a Alopecurus myosuroides, Avena fatua, Echinocloa crus-galli, Lolium multiflorum, Setaria viridis y Veronica persica: I-1-a-4, I-1-a-5, I-1-a-6, I-1-a-8, I-1-a-17, I-1-a-18, I-1-a-19, I-1-a-25, I-1-a-26, I-1-a-34, I-1-a-39, I-1-b-1, I-1-b-2, I-1-c-4, I-1-c-5, I-2-a-5.

Además de los compuestos mencionados anteriormente, los siguientes compuestos en la post-emergencia con 80 g/ha muestra un efecto de ≥ 80 % frente a Alopecurus myosuroides, Avena fatua, Echinocloa crus-galli, Lolium multiflorum y Setaria viridis: I-1-a-1, I-1-a-3, I-1-a-7, I-1-a-9, I-1-a-14, I-1-a-35, I-1-a-37, I-1-a-38, I-1-a-40, I-1-a-41, I-1-c-1, I-8-a-1, I-8-c-1, I-8-c-3, I-8-c-5.

Uso de protectores:

10

25

30

Si debe someterse a ensayo adicionalmente si los protectores pueden mejorar la compatibilidad de la planta de las sustancias del ensayo en el caso de plantas de cultivo, se usan las siguientes opciones para la aplicación de los protectores:

- Semillas de plantas de cultivo, antes de la siembra, se revisten con una sustancia protectora (la cantidad de protector se indica en porcentaje, en base al peso de la semilla)
- Antes de la aplicación de las sustancias del ensayo, las plantas de cultivo se pulverizan con el protector a una cantidad de aplicación determinada por hectárea (normalmente un día antes de la aplicación de las sustancias del ensayo)
- El protector se aplica junto con la sustancia del ensayo como una mezcla de tanque (la cantidad del protector se indica en g/ha o como una proporción, en base al herbicida).

Ensayos de recipientes con cereales en un invernadero

35 Mefenpir 1 día después de aplicar el herbicida

	28 días después de la aplicación		28 días después de la aplicación
	Cantidad de aplicación g i.a./ha	Cebada estival observada (%)	Trigo estival observado (%)
Ej. (I-1-a-5)			
	25	95	
	12,5	65	65
Ej. (I-1-a-5)	25 + 50	75	
+mefenpir	12,5 + 50	35	25

		28 días después de la aplicación
	Cantidad de aplicación g i.a./ha	Cebada estival observada (%)
Ej. (I-1-a-6)		
	25	85
	12,5	70

ES 2 632 567 T3

Ej. (I-1-a-6)	25 + 50	60
+mefenpir	12,5 + 50	50

		28 días después de la aplicación
	Cantidad de aplicación g i.a./ha Trigo estival observado (%)	
Ej. (I-1-a-7)		
	100	70
	50	70
	25	50
	12,5	50
Ej. (I-1-a-7)	100 + 50	30
+mefenpir	50 + 50	20
	25 + 50	20
	12,5 + 50	10

		10 días después de la aplicación	28 días después de la aplicación
	Cantidad de aplicación g i.a./ha	Trigo estival observado (%)	Trigo estival observado (%)
Ej. (I-1-a-8)	12,5	65	98
Ej. (I-1-a-8) +mefenpir	12,5 + 50	50	50

		28 días después de la aplicación
	Cantidad de aplicación g i.a./ha Trigo estival observado (%)	
Ej. (I-1-a-14)		
	50	100
	25	99
	12,5	93
Ej. (I-1-a-14)	50 + 50	85
+mefenpir	25 + 50	85
	12,5 + 50	40

		28 días después de la aplicación	28 días después de la aplicación
	Cantidad de aplicación g i.a./ha	Cebada estival observada (%)	Trigo estival observado (%)
Ej. (I-1-a-15)			
	100		60
	50	97	40
	25	85	30
	12,5	70	10
Ej. (I-1-a-15)	100 + 50		20
+mefenpir	50 + 50	80	10
	25 + 50	80	5
	12,5 + 50	20	0

		28 días después de la aplicación
	Cantidad de aplicación g i.a./ha	Cebada estival observada (%)
Ej. (I-1-a-17)		
	200	95
	100	80
	50	40
Ej. (I-1-a-17)	200 + 50	60
+mefenpir	100 + 50	60
	50 + 50	30

		28 días después de la aplicación	28 días después de la aplicación
	Cantidad de aplicación g i.a./ha	Cebada estival observada (%)	Trigo estival observado (%)
Ej. (I-1-a-19)			
	100		85
	50		70
	25	70	20
	12,5		10
Ej. (I-1-a-19)	100 + 50		70
+mefenpir	50 + 50		50
	25 + 50	40	20
	12,5 + 50		0

		10 días después de la aplicación	28 días después de la aplicación
	Cantidad de la aplicación g i.a./ha	Trigo estival observado (%)	Trigo estival observado (%)
Ej. (I-1-a-25)	12,5	40	70
Ej. (I-1-a-25) +mefenpir	12,5 + 50	25	30

	10 días después de la aplicación	
	Cantidad de aplicación g i.a./ha	Cebada estival observada (%)
Ej. (I-1-b-2)	12,5	50
Ej. (I-1-b-2) +mefenpir	12,5 + 50	20

		28 días después de la aplicación
	Cantidad de aplicación g i.a./ha	Trigo estival observado (%)
Ej. (I-1-a-37)	12,5	70
Ej. (I-1-a-37) +mefenpir	12,5 + 50	15

Ensayos de recipientes con maíz-soja-algodón en un invernadero

Ciprosulfamida 1 día antes de la aplicación del herbicida

	28 días después de la aplicación		
	Cantidad de aplicación g i.a./ha	Maíz (Aventura) observado (%)	
Ej. (I-1-a-8)			
	50	70	
	25	60	
	12,5	35	
Ej. (I-1-a-8)	50 + 200	40	
+ciprosulfamida	25 + 200	35	
	12,5 + 200	15	

		28 días después de la aplicación	28 días después de la aplicación
	Cantidad de aplicación g i.a./ha	Maíz (Arsenal) observado (%)	Maíz (Cecilia) observado (%)
Ej. (I-1-a-25)			
	100	100	35
	50	75	20
	25	15	10
	12,5	5	0
Ej. (I-1-a-25)	100 + 100	70	10
+ciprosulfamida	50 + 100	50	0
	25 + 100	0	0
	12,5 + 100	0	0

		28 días después de la aplicación	28 días después de la aplicación
	Cantidad de aplicación g i.a./ha	Maíz (Arsenal) observado (%)	Maíz (Cecilia) observado (%)
Ej. (I-1-c-2)			
	100	25	75
	50	20	
	25	20	
Ej. (I-1-c-2)	100 + 200	15	25
+ciprosulfamida	50 + 200	0	
	25 + 200	0	

REIVINDICACIONES

1. Compuestos de fórmula (I)

$$CKE \xrightarrow{X} Z$$

$$G = X$$

en la que

W representa hidrógeno, alquilo, halógeno, haloalquilo, alcoxi o haloalcoxi,

X representa alquilo, alquenilo, alquinilo, halógeno, alcoxi, haloalquilo, haloalcoxi o ciano,

Y representa hidrógeno, alquilo, alcoxi o halógeno,

Z representa un grupo

$$\int_{J^3}^{J^2} O$$

en el que J^1 y J^2 en cada caso independientemente entre sí representan hidrógeno o halógeno y J^3 representa halógeno o un grupo haloalquilo,

CKE representa uno de los grupos

$$Q^{1}$$
 Q^{2}
 Q^{2}
 Q^{3}
 Q^{4}
 Q^{5}
 Q^{6}
 Q^{1}
 Q^{2}
 Q^{2}
 Q^{3}
 Q^{4}
 Q^{5}
 Q^{5

0

en los que

5 U representa -S-, -S(O)-, -S(O)₂-, -O-,

un grupo S=N-, S(O)=N- o

o representa alquileno C_1 - C_4 eventualmente sustituido con Q^3 y Q^4 , que puede estar eventualmente interrumpido con oxígeno,

A representa hidrógeno, representa alquilo, alquenilo, alcoxialquilo o alquiltioalquilo en cada caso eventualmente sustituido con halógeno, representa cicloalquilo eventualmente sustituido, saturado o insaturado, en el que al menos un átomo del anillo se reemplaza eventualmente por un heteroátomo, o arilo, arilalquilo o hetarilo en cada caso eventualmente sustituido con halógeno, alquilo, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi, ciano o nitro,

15 B representa hidrógeno, alquilo o alcoxialquilo, o

A y B junto con el átomo de carbono al que están unidos representan un ciclo saturado o insaturado, sin sustituir o sustituido, que contiene eventualmente al menos un heteroátomo,

D representa hidrógeno o representa un radical eventualmente sustituido de la serie alquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxialquilo, cicloalquilo saturado o insaturado, en el que uno o más miembros de anillo se reemplazan eventualmente por heteroátomos, representan arilalquilo, arilo, hetarilalquilo o hetarilo en cada caso eventualmente sustituido o

A y D junto con los átomos a los que están unidos representan un ciclo saturado o insaturado que está sin sustituir o sustituido en el resto A, D y contiene eventualmente al menos un heteroátomo (en el caso de CKE=8 y 11 uno más), o

A y Q¹ juntos representan alcanodiílo o alquenodiílo en cada caso eventualmente sustituido, que pueden estar eventualmente interrumpidos con al menos un heteroátomo, un grupo

>co

0

20

>c = N sustituido,

o
B y Q² junto con los átomos a los que están unidos representan un ciclo saturado o insaturado que está sin sustituir o sustituido en el resto B, Q² y contiene eventualmente al menos un heteroátomo, o

D y Q¹ junto con los átomos a los que están unidos representan un ciclo saturado o insaturado que está sin sustituir o sustituido en el resto D, Q¹ y contiene eventualmente al menos un heteroátomo,

Q¹ representa hidrógeno, alquilo, alcoxialquilo, representa cicloalquilo eventualmente sustituido, en el que un grupo metileno se reemplaza eventualmente por oxígeno o azufre, o representa fenilo eventualmente sustituido,

 Q^2 , Q^4 , Q^5 y Q^6 independientemente entre sí representan hidrógeno o alquilo,

Q³ representa hidrógeno, representa alquilo, alcoxi, alquiltio, alcoxialquilo, alquiltioalquilo en cada caso eventualmente sustituido, representa cicloalquilo eventualmente sustituido, en el que uno o dos grupos metileno se reemplazan eventualmente por oxígeno o azufre, o representan fenilo eventualmente sustituido, o

Q¹ y Q² junto con el átomo de carbono al que están unidos representan un ciclo sin sustituir o sustituido que contiene eventualmente un heteroátomo, o

Q³ y Q⁴ junto con el átomo de carbono al que están unidos representan un ciclo saturado o insaturado, sin sustituir o sustituido, que contiene eventualmente al menos un heteroátomo, o

A y Q³ junto con el átomo de carbono al que están unidos representan un ciclo saturado o insaturado, sin sustituir o sustituido, que contiene eventualmente al menos un heteroátomo, o

A y Q⁵ junto con el átomo de carbono al que están unidos representan un ciclo saturado o insaturado, sin sustituir o sustituido, que contiene eventualmente al menos un heteroátomo,

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

15 E (f) o

20

30

35

40

5

10

$$N$$
 R^6
 (g)

en los que

E representa un equivalente de ión metálico o un ión amonio,

L representa oxígeno o azufre,

M representa oxígeno o azufre,

R¹ representa alquilo, alquenilo, alcoxialquilo, alquiltioalquilo, polialcoxialquilo en cada caso eventualmente sustituido con halógeno, o representa cicloalquilo eventualmente sustituido con halógeno, alquilo o alcoxi que puede estar interrumpido con al menos un heteroátomo, representa fenilo, fenilalquilo, hetarilo, fenoxialquilo o hetariloxialquilo en cada caso eventualmente sustituido,

R² representa alquilo, alquenilo, alcoxialquilo, polialcoxialquilo en cada caso eventualmente sustituido con halógeno, o representa cicloalquilo, fenilo o bencilo en cada caso eventualmente sustituido,

R³, R⁴ y R⁵ independientemente entre sí representan alquilo, alcoxi, alquilamino, dialquilamino, alquiltio, alqueniltio, cicloalquiltio en cada caso eventualmente sustituido con halógeno, o representan fenilo, bencilo, fenoxi o feniltio en cada caso eventualmente sustituido.

R⁶ y R⁷ independientemente entre sí representan hidrógeno, representan alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alcoxi, alcoxialquilo en cada caso eventualmente sustituido con halógeno, representan fenilo eventualmente sustituido, representan bencilo eventualmente sustituido, o, junto con el átomo de N al que están unidos, representan un ciclo eventualmente interrumpido con oxígeno o azufre.

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

W representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆, halógeno, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄,

X representa halógeno, alquilo C_1 - C_6 , alquenilo C_2 - C_6 , alquinilo C_2 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_4 , haloalcoxi C_1 - C_4 o ciano.

Y representa hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆,

Z representa un grupo

$$\int_{J^3}^{J^2} O$$

en el que J^1 y J^2 en cada caso independientemente entre sí representan hidrógeno, flúor o cloro, y J^3 representa halógeno o haloalquilo C_1 - C_4 ,

CKE representa uno de los grupos

О

U representa -S-, -S(O)-, -S(O)₂-, -O-,

$$\begin{array}{c}
O \\
II \\
C \\
C \\
N \\
N \\
N \\
R^{13}
\end{array}$$

S=N-R¹³, S(O)=N-R¹³ o

10

15

20

25

30

35

40

$$-(CH_2)_n$$
 $-(CH_2)_n$ $-(CH$

en el que n representa los números 0, 1 o 2,

A representa hidrógeno o en cada caso alquilo C₁-C₁₂ eventualmente sustituido con halógeno, alquenilo C₃-C₈, alcoxi C₁-C₁₀-alquilo C₁-C₈, alquiltio C₁-C₁₀-alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₈ eventualmente sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆, en el que uno o dos miembros del anillo no directamente adyacentes se reemplazan eventualmente con oxígeno y/o azufre, o representa fenilo, naftilo, hetarilo que tiene de 5 a 6 átomos en el anillo, fenil-alquilo C₁-C₆ o naftil-alquilo C₁-C₆ en cada caso eventualmente sustituido con halógeno alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, ciano o nitro,

B representa hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂ o alcoxi C₁-C₈-alquilo C₁-C₆ o

A, B y el átomo de carbono al que están unidos representan cicloalquilo C_3 - C_{10} saturado o cicloalquilo C_5 - C_{10} insaturado, en donde un miembro del anillo se reemplaza eventualmente con nitrógeno, oxígeno o azufre y que está eventualmente mono- o disustituido con alquilo C_1 - C_8 , alcoxi C_1 - C_8 , alqueniloxi C_3 - C_8 , alcoxi C_1 - C_6 -alquilo C_1 - C_6 , cicloalquil C_3 - C_6 -alcoxi C_1 - C_2 , cicloalquilo C_3 - C_{10} , haloalquilo C_1 - C_8 , haloalcoxi C_2 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 -alcoxi C_1 - C_4 , en donde los radicales mencionados anteriormente son también posibles sustituyentes de N, o

A, B y el átomo de carbono al que están unidos representan cicloalquilo C_3 - C_6 que está sustituido con un grupo alquilendiílo eventualmente sustituido con alquilo C_1 - C_4 que eventualmente contiene uno o dos átomos de oxígeno y/o azufre que no están directamente adyacentes, o con un grupo alquilendioxilo o con un grupo alquilenditioílo, grupo que forma otro anillo de cinco a ocho miembros con el átomo de carbono al que está unido,

A, B y el átomo de carbono al que están unidos representan cicloalquilo C_3 - C_8 o cicloalquenilo C_5 - C_8 , en donde dos sustituyentes junto con los átomos de carbono a los que están unidos representan alcanodiílo C_2 - C_6 , alquenodiílo C_2 - C_6 o alcanodiendiílo C_4 - C_6 en cada caso eventualmente sustituido con alquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 o halógeno, en donde un grupo metileno se reemplaza eventualmente con oxígeno o azufre,

D representa hidrógeno, alquilo C_1 - C_{12} , alquenilo C_3 - C_8 , alquinilo C_3 - C_8 , alcoxi C_1 - C_{10} -alquilo C_1 - C_8 en cada caso eventualmente sustituido con halógeno, representa cicloalquilo C_3 - C_8 eventualmente sustituido con halógeno, alquilo C_1 - C_4 , alcoxi C_1 - C_4 o haloalquilo C_1 - C_4 , en el que un miembro del anillo se reemplaza eventualmente con oxígeno o azufre, o fenilo, hetarilo que tiene 5 o 6 átomos en el anillo, fenil-alquilo C_1 - C_6 o hetaril-alquilo C_1 - C_6 que tiene 5 o 6 átomos en el anillo en cada caso eventualmente sustituido con halógeno, alquilo C_1 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_6 , ciano o nitro, o

A y D juntos representan alcanodiílo C_3 - C_6 o alquenodiílo C_3 - C_6 en cada caso eventualmente sustituido en donde un grupo metileno se reemplaza eventualmente con un grupo carbonilo, oxígeno o azufre, y en donde los posibles sustituyentes en cada caso son:

halógeno, hidroxilo, mercapto o alquilo C_1 - C_1 0, alcoxi C_1 - C_6 , alquiltio C_1 - C_6 , cicloalquilo C_3 - C_7 , fenilo o benciloxi en cada caso eventualmente sustituido con halógeno, u otro resto alcanodiílo C_3 - C_6 , resto alquenodiílo C_3 - C_6 o un resto butadienilo, que está eventualmente sustituido con alquilo C_1 - C_6 o en el que dos sustituyentes adyacentes con los átomos de carbono a los que están unidos forman eventualmente un ciclo adicional saturado o insaturado que tiene 5 o 6 átomos en el anillo (en el caso del compuesto de fórmula (I-1), A y D junto con los átomos a los que están unidos representan entonces, por ejemplo, los grupos AD-1 a AD-10 mostrados más adelante), que pueden contener oxígeno o azufre, o en donde uno de los siguientes grupos

$$\sum_{S} X_{R^{18a}}^{R^{17a}}; \qquad \sum_{O} R^{19a}$$

0

20

25

está eventualmente presente, o

A y Q¹ junto con los átomos de carbono a los que están unidos representan alcanodiílo C₃-C₆ o alquenodiílo C₄-C₆ en cada caso eventualmente mono- o disustituido de forma idéntica o diferente con halógeno, hidroxilo, con alquilo C₁-C₁₀, alquenilo C₁-C₆, alquiltio C₁-C₆, cicloalquilo C₃-Cȝ en cada caso eventualmente de mono- a trisustituido de forma idéntica o diferente con halógeno, o con benciloxi o fenilo en cada caso eventualmente mono- a trisustituido de forma idéntica o diferente con halógeno, alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆, que también contiene eventualmente uno de los siguientes grupos:

$$\begin{array}{c}
O \\
C \\
C \\
C
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
C
\end{array}$$

$$C$$

o está enlazado mediante un grupo alcanodiílo C₁-C₂ o con un átomo de oxígeno, o

B y Q² juntos representan alcanodiílo C₁-C₃ eventualmente sustituido con alquilo C₁-C₂ que puede estar eventualmente interrumpido con oxígeno, o

D y Q^1 juntos representan alcanodiílo C_3 - C_6 eventualmente mono- o disustituido de forma idéntica o diferente con alquilo C_1 - C_4 , alcoxi C_1 - C_4 , o

 Q^1 representa hidrógeno, alquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 -alquilo C_1 - C_2 , cicloalquilo C_3 - C_8 eventualmente sustituido con flúor, cloro, alquilo C_1 - C_4 , haloalquilo C_1 - C_2 o alcoxi C_1 - C_4 en donde un grupo metileno se reemplaza eventualmente con oxígeno o azufre, o fenilo eventualmente sustituido con halógeno, alquilo C_1 - C_4 , haloalquilo C_1 - C_2 , ciano o nitro,

Q², Q⁴, Q⁵ y Q⁶ independientemente entre sí representan hidrógeno o alquilo C₁-C₄,

 Q^3 representa hidrógeno, alquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , alquiltio C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 -alquilo C_1 - C_2 , cicloalquilo C_3 - C_8 eventualmente sustituido con alquilo C_1 - C_4 o alcoxi C_1 - C_4 , en el que uno o dos grupos metileno se reemplazan eventualmente por oxígeno o azufre, o fenilo eventualmente sustituido con halógeno, alquilo C_1 - C_4 , alcoxi C_1 - C_4 , haloalquilo C_1 - C_2 , haloalcoxi C_1 - C_2 , ciano o nitro, o

 Q^1 y Q^2 con el átomo de carbono al que están unidos representan un anillo C_3 - C_7 eventualmente sustituido con alquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 o haloalquilo C_1 - C_2 en el que un miembro del anillo se reemplaza eventualmente por

oxígeno o azufre,

 Q^3 y Q^4 junto con el átomo de carbono al que están unidos representan un anillo C_3 - C_7 saturado o insaturado eventualmente sustituido con alquilo C_1 - C_4 , alcoxi C_1 - C_4 o haloalquilo C_1 - C_2 , en el que uno o dos miembros del anillo se reemplazan eventualmente por oxígeno o azufre,

A y Q³ junto con los átomos de carbono a los que están unidos representan un anillo C₃-C₇ saturado o insaturado, eventualmente sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o haloalquilo C₁-C₂ en el que uno o dos miembros del anillo se reemplazan eventualmente por oxígeno o azufre,

A y Q^5 junto con los átomos de carbono a los que están unidos representan un anillo C_3 - C_7 saturado o insaturado, eventualmente sustituido con alquilo C_1 - C_4 , alcoxi C_1 - C_4 o haloalquilo C_1 - C_2 , en el que un miembro del anillo se reemplaza eventualmente por oxígeno o azufre,

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

E (f) o

5

10

$$N$$
 R^6
 R^7 (g),

15 en los que

30

35

40

45

50

E representa un equivalente de ión metálico o un ión amonio.

L representa oxígeno o azufre y

M representa oxígeno o azufre,

 R^1 representa alquilo C_1 - C_2 0, alquenilo C_2 - C_2 0, alcoxi C_1 - C_8 -alquilo C_1 - C_8 , alquiltio C_1 - C_8 -alquilo C_1 - C_8 , poli-alcoxi C_1 - C_8 -alquilo C_1 - C_8 en cada caso eventualmente sustituido con halógeno o cicloalquilo C_3 - C_8 eventualmente sustituido con halógeno, alquilo C_1 - C_6 o alcoxi C_1 - C_6 , en el que uno o más miembros del anillo no directamente adyacentes se reemplazan eventualmente por oxígeno y/o azufre,

representa fenilo eventualmente sustituido con halógeno, ciano, nitro, alquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_6 , haloalcoxi C_1 - C_6 , alquiltio C_1 - C_6 o alquil C_1 - C_6 -sulfonilo,

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

representa hetarilo de 5 o 6 miembros eventualmente sustituido con halógeno o alquilo C₁-C₆,

representa fenoxi-alquilo C₁-C₆ eventualmente sustituido con halógeno o alquilo C₁-C₆, o

representa hetariloxi-alquilo C_1 - C_6 de 5 o 6 miembros eventualmente sustituido con halógeno, amino o alquilo C_1 - C_6 ,

 R^2 representa alquilo C_1 - C_2 0, alquenilo C_2 - C_2 0, alcoxi C_1 - C_8 -alquilo C_2 - C_8 , poli-alcoxi C_1 - C_8 -alquilo C_2 - C_8 en cada caso eventualmente sustituido con halógeno,

representa cicloalquilo C₃-C₈ eventualmente sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆ o

representa fenilo o bencilo en cada caso eventualmente sustituido con halógeno, ciano, nitro, alquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_6 o haloalcoxi C_1 - C_6 ,

R³ representa alquilo C₁-C₈ eventualmente sustituido con halógeno o representa fenilo o bencilo eventualmente sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, ciano o nitro,

 R^4 y R^5 independientemente entre sí representan alquilo C_1 - C_8 , alcoxi C_1 - C_8 , alquil C_1 - C_8 -amino, di-(alquil C_1 - C_8) amino, alquiltio C_1 - C_8 , alqueniltio C_2 - C_8 , cicloalquiltio C_3 - C_7 en cada caso eventualmente sustituido con halógeno o representan fenilo, fenoxi o feniltio en cada caso eventualmente sustituido con halógeno, nitro, ciano, alcoxi C_1 - C_4 , haloalcoxi C_1 - C_4 , alquiltio C_1 - C_4 , haloalquiltio C_1 - C_4 , alquiltio C_1 - C_4 , alquiltio C_1 - C_4 , alquiltio C_1 - C_4 , haloalquiltio C_1 - C_4

 R^6 y R^7 independientemente entre sí representan hidrógeno, representan alquilo C_1 - C_8 , cicloalquilo C_3 - C_8 , alcoxi C_1 - C_8 , alquenilo C_3 - C_8 , alcoxi C_1 - C_8 , alquenilo C_3 - C_8 , alcoxi C_1 - C_8 , en cada caso eventualmente sustituido con halógeno, representan fenilo eventualmente sustituido con halógeno, haloalquilo C_1 - C_8 , alquilo C_1 - C_8 o alcoxi C_1 - C_8 , bencilo eventualmente sustituido con halógeno, alquilo C_1 - C_8 , haloalquilo C_1 - C_8 , o juntos representan un radical alquileno C_3 - C_6 eventualmente sustituido con alquilo C_1 - C_4 , en el que un átomo de carbono se reemplaza

eventualmente por oxígeno o azufre,

 R^{13} representa hidrógeno, representa alquilo C_1 - C_8 o alcoxi C_1 - C_8 (solo en el caso del grupo C=N- R^{13}) en cada caso eventualmente sustituido con halógeno, representa cicloalquilo C_3 - C_8 eventualmente sustituido con halógeno, alquilo C_1 - C_4 o alcoxi C_1 - C_4 , en el que un grupo metileno se reemplaza eventualmente por oxígeno o azufre, o representa fenilo, , fenil-alquilo C_1 - C_4 , hetaril-alquilo C_1 - C_4 en cada caso eventualmente sustituido con halógeno, alquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_4 , haloalcoxi C_1 - C_4 , nitro o ciano, o, solo en el caso del grupo C=N- R^{13} representa fenil-alcoxi C_1 - C_4 o hetaril-alcoxi C_1 - C_4 ,

R^{14a} representa hidrógeno o alquilo C₁-C₈ o

5

10

15

20

 R^{13} y R^{14a} juntos representan alcanodiílo C_4 - C_6 eventualmente sustituido con alquilo C_1 - C_4 que puede estar eventualmente interrumpido con oxígeno o azufre,

 R^{15a} y R^{16a} son iguales o diferentes y representan alquilo $C_1\text{-}C_6$ o

 R^{15a} y R^{16a} juntos representan un radical alcanodiílo C_2 - C_4 o un radical alcanodiílo C_4 que está eventualmente sustituido con alquilo C_1 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_6 o con fenilo eventualmente sustituido con halógeno, alquilo C_1 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_4 , alcoxi C_1 - C_6 , haloalcoxi C_1 - C_4 , nitro o ciano,

 R^{17a} y R^{18a} independientemente entre sí representan hidrógeno, representa alquilo C_1 - C_8 eventualmente sustituido con halógeno o representa fenilo eventualmente sustituido con halógeno, alquilo C_1 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_4 , haloalcoxi C_1 - C_4 , nitro o ciano o

 R^{17a} y R^{18a} junto con el átomo de carbono al que están unidos representan un grupo carbonilo o representan cicloalquilo C_5 - C_7 eventualmente sustituido con halógeno, alquilo C_1 - C_4 o alcoxi C_1 - C_4 , en el que un grupo metileno se reemplaza eventualmente por oxígeno o azufre,

 R^{19a} y R^{20a} independientemente entre sí representan alquilo C_1 - C_{10} , alquenilo C_2 - C_{10} , alcoxi C_1 - C_{10} , alquil C_1 - C_{10} -amino, alquenil C_3 - C_{10} -amino, di-(alquil C_1 - C_{10})amino o di-(alquenil C_3 - C_{10})amino.

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

W representa hidrógeno, flúor, cloro, bromo, alquilo C_1 - C_4 , alcoxi C_1 - C_4 , haloalquilo C_1 - C_2 o haloalcoxi C_1 - C_2 , X representa cloro, bromo, yodo, alquilo C_1 - C_4 , alquenilo C_2 - C_4 , alquinilo C_2 - C_4 , alcoxi C_1 - C_4 , haloalquilo C_1 - C_2 , haloalcoxi C_1 - C_2 o ciano,

Y representa hidrógeno, metilo, etilo, flúor, cloro, bromo, yodo, metoxi o etoxi, Z representa el grupo

$$\int_{J^{1}}^{J^{2}} O$$

en la que J^1 y J^2 en cada caso independientemente entre sí representan hidrógeno, flúor o cloro, y J^3 representa flúor, cloro, triclorometilo, difluorometilo, difluoroclorometilo, diclorofluorometilo o trifluorometilo,

25 CKE representa uno de los grupos

0

10

15

20

25

30

5 U representa -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -O- o

A representa hidrógeno, alquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_4 -alquilo C_1 - C_2 en cada caso eventualmente de mono- a trisustituido con flúor o cloro, representa cicloalquilo C_3 - C_6 eventualmente de mono- a di-sustituido con alquilo C_1 - C_2 o alcoxi C_1 - C_2 y eventualmente interrumpido con un átomo de oxígeno o (aunque no en el caso de los compuestos de fórmulas (I-3), (I-4), (I-6), (I-7), (I-9), (I-10) y (I-11)) fenilo, piridilo o bencilo en cada caso eventualmente de mono- a di-sustituido con flúor, cloro, bromo, alquilo C_1 - C_4 , haloalquilo C_1 - C_2 , ciano o nitro,

B representa hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₂-alquilo C₁-C₂ o

A, B y el átomo de carbono al que están unidos representan cicloalquilo C₃-C₇ saturado o insaturado, en el que un miembro del anillo se reemplaza eventualmente por nitrógeno, oxígeno o azufre y que está eventualmente de mono- a di-sustituido con alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₂, trifluorometilo, alcoxi C₁-C₆, alqueniloxi C₃-C₆, trifluoroetoxi, alcoxi C₁-C₃-alcoxi C₁-C₃ o cicloalquil C₃-C₆-metoxi, en el que los radicales mencionados anteriormente son también posibles sustituyentes de N, con la condición de que Q³ en ese caso represente hidrógeno o metilo, o

A, B y el átomo de carbono al que están unidos representan cicloalquilo C₅-C₆ que está sustituido con un grupo alquilendiílo eventualmente sustituido con metilo o etilo que eventualmente contiene uno o dos átomos de oxígeno o azufre no directamente adyacentes o con un grupo alquilendioxi o con un grupo alquilenditiol, que forma con el átomo de carbono al que está unido otro anillo de cinco o seis miembros, con la condición de que Q³ en ese caso represente hidrógeno o metilo, o

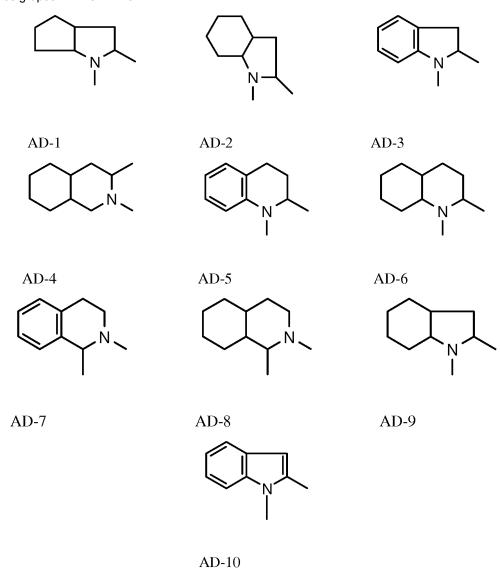
A, B y el átomo de carbono al que están unidos representan cicloalquilo C_3 - C_6 o cicloalquenilo C_5 - C_6 , en el que dos sustituyentes junto con los átomos de carbono a los que están unidos representan alcanodiílo C_2 - C_4 , alquenodiílo C_2 - C_4 o butadienodiílo en cada caso eventualmente sustituido con alquilo C_1 - C_2 o alcoxi C_1 - C_2 , con la condición de que Q^3 en ese caso represente hidrógeno o metilo,

D representa hidrógeno, representa alquilo C_1 - C_6 , alquenilo C_3 - C_6 , alcoxi C_1 - C_4 -alquilo C_1 - C_3 en cada caso eventualmente de mono- a tri-sustituido con flúor, representa cicloalquilo C_3 - C_6 eventualmente de mono- a disustituido con alquilo C_1 - C_4 , alcoxi C_1 - C_4 o haloalquilo C_1 - C_2 , en el que un grupo metileno se reemplaza eventualmente por oxígeno o (solo en el caso de los compuestos de fórmula (I-4)) representa fenilo o piridilo en cada caso eventualmente de mono- a di-sustituido con flúor, cloro, bromo, alquilo C_1 - C_4 , haloalquilo C_1 - C_4 , alcoxi C_1 - C_4 o haloalcoxi C_1 - C_4 , 0

35 A y D juntos representan alcanodiílo C₃-C₅ eventualmente de mono- a di-sustituido, en el que un grupo metileno

puede estar reemplazado por un grupo carbonilo (aunque no en el caso de los compuestos de fórmula (I-11)), oxígeno o azufre, en el que son posible sustituyentes alquilo C_1 - C_2 o alcoxi C_1 - C_2 , o

A y D (en el caso de los compuestos de fórmula (I-1)) junto con los átomos a los que están unidos representan uno de los grupos AD-1 a AD-10:



0

A y D juntos representan alcanodiílo C_3 - C_5 , que está eventualmente sustituido con un grupo alquilendioxi eventualmente de mono- a tetra-sustituido con alquilo C_1 - C_4 o alcoxi C_1 - C_3 -alquilo C_1 - C_2 , que contiene dos átomos de oxígeno no directamente adyacentes, formándose otro anillo de 5 o 6 miembros, o

A y Q^1 juntos representan alcanodiílo C_3 - C_4 eventualmente mono- o disustituido de forma idéntica o diferente con alquilo C_1 - C_2 o alcoxi C_1 - C_2 , que eventualmente contiene el siguiente grupo:

10

15

5

en el que

R^{15a} y R^{16a} de manera igual o diferente representan metilo o etilo, o

 R^{15a} y R^{16a} juntos representan un radical alcanodiílo C_2 - C_4 o alquenodiílo C_4 que está eventualmente sustituido con metilo o etilo, o

B y Q^2 juntos representan -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂- o -CH₂-O-CH₂-, o

D y Q¹ juntos representan alcanodiílo C₃-C₄, o

 Q^{1} representa hidrógeno, alquilo C_1 - C_4 , alcoxi C_1 - C_4 -alquilo C_1 - C_2 , o cicloalquilo C_3 - C_6 eventualmente sustituido con metiolo o metoxi, en donde un grupo metileno se reemplaza eventualmente por oxígeno,

Q² representa hidrógeno, metilo o etilo,

Q4, Q5 y Q6 independientemente entre sí representan hidrógeno o alquilo C1-C3,

Q³ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o cicloalquilo C₃-C₆ eventualmente de mono- a di-sustituido con metilo o metoxi eventualmente interrumpido con un átomo de oxígeno, o

Q¹ y Q² con el carbono al que están unidos representan cicloalquilo C₃-C₆ eventualmente sustituido con metilo o metoxi, en donde un grupo metileno se reemplaza eventualmente por oxígeno, con la condición de que A y B en ese caso independientemente entre sí representen hidrógeno o metilo, o

 Q^3 y Q^4 junto con el carbono al que están unidos representan un anillo C_5 - C_6 saturado eventualmente sustituido con alquilo C_1 - C_2 o alcoxi C_1 - C_2 , en el que uno o dos miembros del anillo se reemplazan eventualmente por oxígeno o azufre, con la condición de que A en ese caso represente hidrógeno o metilo, o

A y Q^3 junto con el carbono al que están unidos representan un anillo C_5 - C_6 saturado eventualmente sustituido con alquilo C_1 - C_2 o alcoxi C_1 - C_2 , en el que un miembro del anillo se reemplaza eventualmente por oxígeno o azufre, con la condición de que B, Q^4 , Q^5 y Q^6 en ese caso independientemente entre sí representen hidrógeno o metilo. o

A y Q⁵ junto con los átomos de carbono a los que están unidos representan un anillo C₅-C₆ saturado o insaturado eventualmente sustituido con alquilo C₁-C₂ o alcoxi C₁-C₂, con la condición de que B, Q³, Q⁴ y Q⁶ en ese caso independientemente entre sí representen hidrógeno o metilo.

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

$$\bigcap_{R^1}$$
 (b), \bigcap_{M} \bigcap_{R^2} (c), \bigcap_{Q} \bigcap_{R^3} \bigcap_{Q} \bigcap_{R^5} (e),

20 E (f) o

25

30

40

45

50

5

10

$$\sum_{\mathbf{R}^{7}} \mathbf{N} \mathbf{R}^{6} \qquad (g),$$

en los que

E representa un equivalente de ión metálico o un ión amonio,

L representa oxígeno o azufre y

M representa oxígeno o azufre.

 R^1 representa alquilo C_1 - C_8 , alquenilo C_2 - C_8 , alcoxi C_1 - C_4 -alquilo C_1 - C_2 , alquil C_1 - C_4 -tio-alquilo C_1 - C_2 en cada caso eventualmente de mono- a tri-sustituido con flúor o cloro o cicloalquilo C_3 - C_6 eventualmente de mono- a disustituido con flúor, cloro, alquilo C_1 - C_2 o alcoxi C_1 - C_2 , en el que uno o dos miembros del anillo no directamente adyacentes se reemplazan eventualmente por oxígeno,

representa fenilo eventualmente de mono- a di-sustituido con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₂ o haloalcoxi C₁-C₂,

 R^2 representa alquilo C_1 - C_8 , alquenilo C_2 - C_8 o alcoxi C_1 - C_4 -alquilo C_2 - C_4 en cada caso eventualmente de mono- a tri-sustituido con flúor,

representa cicloalquilo C₃-C₆ eventualmente mono-sustituido con alquilo C₁-C₂ o alcoxi C₁-C₂ o

representa fenilo o bencilo en cada caso eventualmente de mono a di-sustituido con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₃, trifluorometilo o trifluorometoxi,

 R^3 representa alquilo C_1 - C_6 eventualmente de mono- a tri-sustituido con flúor o representa fenilo eventualmente mono-sustituido con flúor, cloro, bromo, alquilo C_1 - C_4 , alcoxi C_1 - C_4 , trifluorometilo, trifluorometoxi, ciano o nitro,

 R^4 representa alquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , alquil C_1 - C_6 amino, di-(alquil C_1 - C_6)amino, alquiltio C_1 - C_6 , alqueniltio C_3 - C_4 , cicloalquiltio C_3 - C_6 , o representa fenilo, fenoxi o feniltio en cada caso eventualmente mono-sustituido con flúor, cloro, bromo, nitro, ciano, alcoxi C_1 - C_3 , haloalcoxi C_1 - C_3 , alquiltio C_1 - C_3 , haloalquiltio C_1 - C_3 , alquilo C_1 - C_3 o trifluorometilo.

R⁵ representa alcoxi C₁-C₆ o alquiltio C₁-C₆,

 R^6 representa hidrógeno, alquilo C_1 - C_6 , cicloalquilo C_3 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , alquenilo C_3 - C_6 , alcoxi C_4 -representa fenilo eventualmente mono-sustituido con flúor, cloro, bromo, trifluorometilo, alquilo C_1 - C_4 o alcoxi C_1 - C_4 , representa bencilo eventualmente mono-sustituido con flúor, cloro, bromo, alquilo C_1 - C_4 , trifluorometilo o alcoxi C_4 - C_4

 R^7 representa alquilo C_1 - C_6 , alquenilo C_3 - C_6 o alcoxi C_1 - C_6 -alquilo C_1 - C_4 , y R^6 y R^7 juntos representan un radical alquileno C_4 - C_5 eventualmente sustituido con metilo o etilo, en el que un grupo metileno se reemplaza eventualmente por oxígeno o azufre.

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

W representa hidrógeno, cloro, metilo o etilo,

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

Y representa hidrógeno, metilo o cloro,

Z representa el grupo

$$\int_{J^3}^{J^2} O$$

5 en el que J^1 y J^2 en cada caso independientemente representan hidrógeno o flúor y J^3 representa flúor, cloro o trifluorometilo,

CKE representa uno de los grupos

0

U representa -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -O- o

5

10

25

30

35

40

A representa hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₂-alquilo C₁-C₂ en cada caso eventualmente mono- a trisustituido con flúor, representa ciclopropilo, ciclopentilo o ciclohexilo, y en el caso de los compuestos de fórmula (I-5) representa fenilo eventualmente de mono- a di-sustituido con flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, metoxi, etoxi, trifluorometilo, trifluorometoxi, ciano o nitro,

B representa hidrógeno, metilo o etilo, o

A, B y el átomo de carbono al que están unidos representan cicloalquilo C₅-C₆ saturado, en el que un miembro del anillo se reemplaza eventualmente por nitrógeno, oxígeno o azufre y que está eventualmente mono- o disustituido con metilo, etilo, metoximetilo, etoximetilo, metoxietilo, trifluorometilo, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, metoxietoxi, etoxietoxi, aliloxi, trifluoroetoxi o ciclopropilmetoxi, en donde los radicales mencionados anteriormente son también posibles sustituyentes de N, con la condición de que Q³ en ese caso represente hidrógeno, o

A, B y el átomo de carbono al que están unidos representan cicloalquilo C₆ que está eventualmente sustituido con un grupo alquilidenodiílo eventualmente interrumpido con un átomo de oxígeno o con un grupo alquilendioxi que contiene dos átomos de oxígeno no directamente adyacentes, formándose otro anillo de 5 o 6 miembros (que puede estar mono- o di-sustituido con metilo), con la condición de que Q³ en ese caso represente hidrógeno, o

A. B y el átomo de carbono al que están unidos representan cicloalquilo C₅-C₆ o cicloalquenilo C₅-C₆, en donde

A, B y el átomo de carbono al que están unidos representan cicloalquilo C₅-C₆ o cicloalquenilo C₅-C₆, en donde dos sustituyentes junto con los átomos de carbono a los que están unidos representan alcanodiílo C₂-C₄ o alquenodiílo C₂-C₄ o butadienodiílo, con la condición de que Q³ en ese caso represente hidrógeno,

D representa hidrógeno, representa alquilo C_1 - C_4 , alquenilo C_3 - C_4 , alcoxi C_1 - C_4 -alquilo C_1 - C_3 en cada caso eventualmente mono- a tri-sustituido con flúor, representa ciclopropilo, ciclopentilo o ciclohexilo, o (en el caso de los compuestos de fórmula (I-4)) representa fenilo o piridilo en cada caso eventualmente mono-sustituido con flúor, cloro, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, metoxi, etoxi o trifluorometilo, o

A y D juntos representan alcanodiílo C_3 - C_5 eventualmente mono-sustituido con metilo o metoxi, en donde un átomo de carbono se reemplaza eventualmente por un grupo carbonilo (aunque no en el caso de los compuestos de fórmula (I-11)), oxígeno o azufre, o representa el grupo AD-1, o

A y D juntos representan alcanodiílo C_3 - C_5 que está eventualmente sustituido con un grupo alquilendioxi eventualmente de mono- a di-sustituido con alquilo C_1 - C_2 , que contiene dos átomos de oxígeno no directamente adyacentes, formándose otro anillo de 5 miembros, o

A y Q^1 juntos representan alcanodiílo C_3 - C_4 eventualmente mono- o di-sustituido con metilo o metoxi, que eventualmente contiene el siguiente grupo:

$$\underset{\mathsf{OR}^{\mathsf{15a}}}{\underbrace{\mathsf{OR}^{\mathsf{15a}}}}$$

en el que R^{15a} y R^{16a} juntos representan un radical alcanodiílo C₂-C₄ o alquenodiílo C₄, o

B y Q² juntos representan -CH₂-CH₂-CH₂- o -CH₂-O-CH₂-, o

D y Q¹ juntos representan alcanodiílo C₃-C₄ o

Q¹ representa hidrógeno, metilo, etilo, propilo, iso-propilo, ciclopropilo, ciclopentilo o ciclohexilo,

Q² representa hidrógeno, metilo o etilo,

Q⁴, Q⁵ y Q⁶ independientemente entre sí representan hidrógeno o metilo.

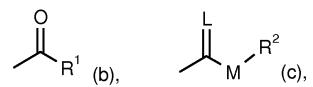
 Q^3 representa hidrógeno, metilo, etilo, propilo, metoxi o etoxi, o representa cicloalquilo C_3 - C_6 eventualmente mono-sustituido con metilo o metoxi, eventualmente interrumpido con un átomo de oxígeno,

Q¹ y Q² con el átomo de carbono al que están unidos representan cicloalquilo C₅-C₆ eventualmente sustituido con metilo o metoxi, en donde un grupo metileno se reemplaza eventualmente por oxígeno, con la condición de que A y B representen hidrógeno, o

Q³ y Q⁴ junto con el carbono al que están unidos representan un anillo C₅-C₆ saturado eventualmente monosustituido con metilo o metoxi, eventualmente interrumpido con un átomo de oxígeno, con la condición de que A,

B, Q⁵ y Q⁶ en ese caso represente hidrógeno,

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



-SO₂-R³ (d) o E (f),

5 en los que

10

15

20

25

30

35

40

L representa oxígeno o azufre,

M representa oxígeno o azufre y

E representa un equivalente de ión metálico o un ión amonio,

 R^1 representa alquilo C_1 - C_6 , alquenilo C_2 - C_6 , alcoxi C_1 - C_2 -alquilo C_1 , alquil C_1 - C_2 tio-alquilo C_1 en cada caso eventualmente mono-sustituido con cloro, o ciclopropilo o ciclohexilo en cada caso eventualmente mono-sustituido con flúor, cloro, metilo o metoxi,

representa fenilo eventualmente mono-sustituido con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, metoxi, trifluorometoxi,

 R^2 representa alquilo C_1 - C_8 , alquenilo C_2 - C_6 o alcoxi C_1 - C_4 -alquilo C_2 - C_3 , fenilo o bencilo en cada caso eventualmente mono-sustituido con flúor,

R³ representa alquilo C₁-C₈.

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

W representa hidrógeno, metilo o etilo,

X representa cloro, metilo o etilo,

Y representa hidrógeno,

Z representa OCH₂-CF₃ en la posición 3, o

Z representa OCH₂-CF₃ en la posición 4, o

Z representa OCH₂-CF₃ en la posición 5,

CKE representa uno de los grupos

A representa metilo o etilo,

B representa hidrógeno o metilo,

A, B y el átomo de carbono al que están unidos representan cicloalquilo C₅-C₆ saturado, en el que un miembro del anillo se reemplaza eventualmente por oxígeno y que está eventualmente mono- o di-sustituido con metilo, etilo, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, trifluoroetoxi, o

A, B y el átomo de carbono al que están unidos representan cicloalquilo C₆

que está eventualmente sustituido con un grupo alquilendioxi que contiene dos átomos de oxígeno no directamente adyacentes, formándose otro anillo de 5 o 6 miembros que puede estar mono- o di-sustituido con metilo.

D representa hidrógeno, o

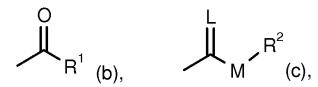
A y D juntos representan alcanodiílo $C_3\text{-}C_5$, en donde un átomo de carbono se reemplaza eventualmente por oxígeno, o

A y D juntos representan alcanodiílo C₃-C₅ que está eventualmente sustituido con un grupo alquilendioxi eventualmente de mono- a di-sustituido con metilo que eventualmente contiene dos átomos de oxígeno no

directamente adyacentes, formándose otro anillo de 5 miembros, o

A y Q^1 juntos representan alcanodiílo C_3 - C_4 , Q^2 representa hidrógeno,

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



5

10

en el que

L representa oxígeno,

M representa oxígeno,

R¹ representa alquilo C₁-C₆,

R² representa alquilo C₁-C₆.

6. Procedimiento para preparar compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque para la obtención de

(A) compuestos de fórmula (I-1-a)

15

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

en la que

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

у

20

R8 representa alquilo,

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

(B) compuestos de fórmula (I-2-a)

A, B, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se condensan intramolecularmente compuestos de fórmula (III)

5

en la que

A, B, W, X, Y, Z y R⁸ tienen los significados indicados anteriormente, en presencia de un diluyente y en presencia de una base, (C) compuestos de fórmula (I-3-a)

10

en la que

A, B, \dot{W} , X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se ciclan intramolecularmente compuestos de la fórmula (IV)

15

en la que

A, B, W, X, Y, Z y R⁸ tienen los significados indicados anteriormente y V representa hidrógeno, halógeno, alquilo o alcoxi,

eventualmente en presencia de un diluyente y en presencia de un ácido, (D) compuestos de fórmula (I-4-a)

A, D, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se hacen reaccionar compuestos de fórmula (V)

5 en la que

A y D tienen los significados indicados anteriormente,

o los silil enol éteres de los mismos, de fórmula (Va)

CHA D-C-OSi(
$$R^8$$
)₃ (Va)

en la que

10

15

20

A, D y R8 tienen los significados indicados anteriormente, con compuestos de la fórmula (VI)

en la que

W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente y Hal representa halógeno,

eventualmente en presencia de un diluyente y eventualmente en presencia de un aceptor de ácidos, (E) compuestos de la fórmula (I-5-a)

$$A$$
 S OH Z $(I-5-a)$

en la que A, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se hacen reaccionar compuestos de la fórmula (VII)

en la que

A tiene el significado indicado anteriormente,

25 con compuestos de la fórmula (VI)

Hal, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, eventualmente en presencia de un diluyente y eventualmente en presencia de un aceptor de ácidos, (F) compuestos de fórmula (I-6-a)

en la que

A, B, Q¹, Q², W, X, Y y Z tienen el significado indicado anteriormente, se ciclan intramolecularmente compuestos de la fórmula (VIII)

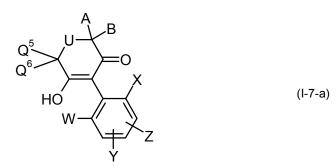
10

5

en la que

A, B, Q¹, Q², W, X, Y y Z tienen el significado indicado anteriormente, y R⁸ representa alquilo,

eventualmente en presencia de un diluyente y en presencia de una base, (G) compuestos de la fórmula (I-7-a)



en la que

A, B, Q^5 , Q^6 , U, W, X, Y y Z tienen el significado indicado anteriormente, se condensan intramolecularmente compuestos de la fórmula (IX)

$$R^8O_2C$$

$$Q^6$$

$$Z$$

$$(IX)$$

A, B, Q^5 , Q^6 , U, W, X, Y y Z tienen el significado indicado anteriormente y R^8 representa alquilo,

en presencia de un diluyente y en presencia de una base, (H) compuestos de fórmula (I-8-a)

$$\begin{array}{c|c}
A & OH & X \\
D & N & Z \\
O & W & Y
\end{array}$$
(I-8-a)

en la que

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

10 se hacen reaccionar compuestos de fórmula (X)

$$\begin{array}{ccc}
A & H \\
I & (X) \\
D & N & H
\end{array}$$

en la que

A y D tienen el significado indicado anteriormente,

α) con compuestos de fórmula (VI)

15

en la que

Hal, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, eventualmente en presencia de un diluyente y eventualmente en presencia de un aceptor de ácidos, o β) con compuestos de la fórmula (XI)

$$Z \longrightarrow U^{1}$$

$$Y \longrightarrow U^{1}$$

$$W = Q$$

$$(XI)$$

20

en la que

W, X, Y y Z tienen el significado indicado anteriormente, y U^1 representa NH_2 u $O-R^8$, en donde R^8 tiene el significado mencionado anteriormente,

eventualmente en presencia de un diluyente y eventualmente en presencia de una base, o γ) con compuestos de fórmula (XII)

$$Z \bigvee_{V} \bigvee_{O} \bigvee_{N \subseteq CO_{2}R^{8}} \bigvee_{O} (XIII)$$

en la que

A, D, W, X, Y, Z y R⁸ tienen el significado indicado anteriormente, eventualmente en presencia de un diluyente y eventualmente en presencia de una base,

(I) compuestos de fórmula (I-9-a)

10

5

en la que

A, B, D, Q^1 , Q^2 , W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se condensan intramolecularmente compuestos de fórmula (XIII)

15

en la que

A, B, D, Q¹, Q², W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, y R⁸ representa alquilo,

20

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

(J) compuestos de fórmula (I-10-a)

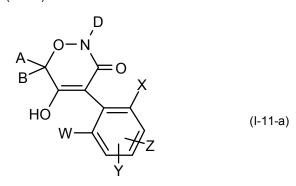
A, B, Q^1 , Q^2 , W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se hacen reaccionar compuestos de la fórmula (XIV)

5

en la que

A, B, Q^1 , Q^2 , W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, y R^8 representa alquilo,

eventualmente en presencia de un diluyente y eventualmente en presencia de una base, (K) compuestos de fórmula (I-11-a)



en la que

A, B, D, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se condensan intramolecularmente compuestos de fórmula (XV)

15

5

10

15

20

25

30

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

R⁸ representa alquilo,

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

(L) compuestos de las fórmulas (I-1-b) a (I-11-b) mostradas anteriormente, en las que A, B, D, Q^1 , Q^2 , Q^5 , Q^6 , R^1 , U, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas (I-1-a) a (I-11-a) mostradas anteriormente, en las que A, B, D, Q^1 , Q^2 , Q^5 , Q^6 , U, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, en cada caso

(α) con haluros de ácido de fórmula (XVI)

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

en la que

R¹ tiene el significado indicado anteriormente y Hal representa halógeno

o

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

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

en la que

R¹ tiene el significado indicado anteriormente,

eventualmente en presencia de un diluyente y eventualmente en presencia de un aglutinante de ácidos; (M) compuestos de las fórmulas (I-1-c) a (I-11-c) mostradas anteriormente, en las que A, B, D, Q¹, Q², Q⁵, Q⁶, R², M, U, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente y L representa oxígeno, se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas (I-1-a) a (I-11-a) mostradas anteriormente, en las que A, B, D, Q¹, Q², Q⁵, Q⁶, U, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, en cada caso con ésteres clorofórmicos o tioésteres clorofórmicos de fórmula (XVIII)

en la que R² y M tienen los significados indicados anteriormente,

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

(N) compuestos de las fórmulas (I-1-c) a (I-11-c) mostradas anteriormente, en las que A, B, D, Q¹, Q², Q⁵, Q⁶, R², M, U, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente y L representa azufre, se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas (I-1-a) a (I-11-a) mostradas anteriormente, en las que A, B, D, Q¹, Q⁴, Q⁵, Q⁶, U, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, en cada caso con ésteres cloromonotiofórmicos o ésteres cloroditiofórmicos de fórmula (XIX)

$$\begin{array}{c} \text{CI} \bigvee \text{M-R}^2 \\ \text{S} \end{array} \tag{XIX}$$

M y R² tienen los significados indicados anteriormente,

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

y
(O) compuestos de las fórmulas (I-1-d) a (I-11-d) mostradas anteriormente, en las que A, B, D, Q¹, Q², Q⁵, Q⁶, R³, U, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas (I-1-a) a (I-11-a) mostradas anteriormente, en las que A, B, D, Q¹, Q², Q⁵, Q⁶, U, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, en cada caso con cloruros de sulfonilo de fórmula (XX)

$$R^3$$
-SO₂-Cl (XX)

en la que

R³ tiene el significado indicado anteriormente,

eventualmente en presencia de un diluyente y eventualmente en presencia de un aglutinante de ácidos, (P) compuestos de las fórmulas (I-1-e) a (I-11-e) mostradas anteriormente, en las que A, B, D, L, Q¹, Q², Q⁵, Q⁶, R⁴, R⁵, U, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas (I-1-a) a (I-11-a) mostradas anteriormente, en las que A, B, D, Q¹, Q², Q⁵, Q⁶, U, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, en cada caso con compuestos de fósforo de la fórmula (XXI)

$$\begin{array}{ccc}
 & R^4 \\
 & \text{Hal} - P \\
 & I \\
 & L \\
 & R^5
\end{array} (XXI)$$

20

25

30

35

5

10

15

en la que

L, ${\sf R}^4$ y ${\sf R}^5$ tienen los significados indicados anteriormente y Hal representa halógeno,

eventualmente en presencia de un diluyente y eventualmente en presencia de un aglutinante de ácidos, (Q) compuestos de las fórmulas (I-1-f) a (I-11-f) mostradas anteriormente, en las que A, B, D, E, Q^1 , Q^2 , Q^5 , Q^6 , U, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas (I-1-a) a (I-11-a), en las que A, B, D, Q^1 , Q^2 , Q^5 , Q^6 , U, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, en cada caso

$$R^{10} \sim R^{11}$$

en las que

Me representa un metal mono- o divalente o representa un ión amonio

con compuestos metálicos o aminas de fórmulas (XXII) o (XXIII) Me(OR10), (XXII)

$$R^{10}$$
 $\bigoplus_{N} R^{10}$ R^{11}

t representa los número 1 o 2 y

R¹⁰, R¹¹, R¹² independientemente entre sí representan hidrógeno o alquilo,

eventualmente en presencia de un diluyente,

(R) compuestos de las fórmulas (I-1-g) a (I-11-g) mostradas anteriormente, en las que A, B, D, L, Q¹, Q², Q⁵, Q⁶, R⁶, R⁷, U, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas (I-1-a) a (I-11-a) mostradas anteriormente, en las que A, B, D, Q¹, Q², Q⁵, Q⁶, U, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, en cada caso

(α) con isocianatos o isotiocianatos de fórmula (XXIV)

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

en la que

5

10

15

R⁶ y L tienen los significados indicados anteriormente,

eventualmente en presencia de un diluyente y eventualmente en presencia de un catalizador o

 (β) con cloruros de carbamilo o cloruros de tiocarbamilo de fórmula (XXV)

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

en la que

L, R⁶ y R⁷ tienen los significados indicados anteriormente,

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

(S) compuestos de las fórmulas (I-1-a) a (I-11-g) mostradas anteriormente, en las que A, B, D, G, Q¹, Q², Q⁵, Q⁶, U, W, X, Y y Z tienen el significado indicado anteriormente, se intercambia el átomo de bromo o yodo en los compuestos de las fórmulas (I-1') a (I-11') en las que A, B, D, G, Q¹, Q², Q⁵, Q⁶, U, W, X, Y y Z tienen el significado indicado anteriormente y Z' representa preferentemente bromo o yodo

con alcoholes halogenados, por ejemplo trifluoroetanol

Z-OH (XXVI)

en presencia de un disolvente, en presencia de una sal de cobre y en presencia de una base.

- 7. Agente para controlar plagas y/o el crecimiento indeseado de plantas, **caracterizado por** un contenido de al menos un compuesto de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1.
- 8. Procedimiento para controlar plagas animales y/o el crecimiento indeseado de plantas, **caracterizado porque** los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 se dejan actuar sobre las plagas, el crecimiento indeseado de plantas y/o su hábitat, excluyéndose procedimientos para el tratamiento quirúrgico o terapéutico del cuerpo humano o animal.
 - 9. Uso de compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 para controlar plagas animales y/o el crecimiento indeseado de plantas, excluyéndose el uso en procedimientos para el tratamiento quirúrgico o terapéutico del cuerpo humano o animal.
 - 10. Procedimiento para la preparación de agentes para controlar plagas y/o el crecimiento indeseado de plantas, **caracterizado porque** los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 se mezclan con diluyentes y/o tensioactivos.
 - 11. Uso de compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 para la preparación de agentes para controlar plagas y/o el crecimiento indeseado de plantas.
 - 12. Agente que comprende un contenido eficaz de una combinación de principios activos que comprende, como componentes,
 - (a') al menos un compuesto de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, en la que W, X, Y, Z y CKE tienen el significado indicado anteriormente
 - (b') al menos un compuesto que mejora la compatibilidad de plantas de cultivo del siguiente grupo de compuestos: S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12, S13, S14, S15, en donde
 - S1) Compuestos de fórmula (S1),

25

5

10

15

20

$$(R_A^1)_{\overline{nA}} \qquad (S1)$$

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

n_A es un número natural de 0 a 5.

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

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

 m_A es 0 o 1;

5

10

15

20

25

30

40

 R_A^{2} es OR_A^{3} , SR_A^{3} o $NR_A^{3}R_A^{4}$ 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 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 (C_1 - C_4), alcoxi (C_1 - C_4) o fenilo eventualmente sustituido,

R_A³ es hidrógeno o un resto de hidrocarburo alifático no sustituido o sustituido,

R_A⁴ es hidrógeno, alquilo (C₁-C₆), alcoxi (C₁-C₆) o fenilo sustituido o no sustituido;

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

 R_A^6 , R_A^7 , R_A^8 son de manera igual o distinta hidrógeno, alquilo (C_1 - C_8), haloalquilo (C_1 - C_8), cicloalquilo (C_3 - C_{12}) o fenilo sustituido o no sustituido;

S2) derivados de quinolina de fórmula (S2),

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

$$O$$

$$T_B$$

$$R_B^2$$
(S2)

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

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

n_B es un número natural de 0 a 5,

 $R_B{}^2$ 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 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 (C_1 - C_4), alcoxi (C_1 - C_4) o fenilo eventualmente sustituido,

R_B³ es hidrógeno o un resto de hidrocarburo alifático no sustituido,

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

 T_B es una cadena de alcanodiílo (C_1 o C_2), que está no sustituida o sustituida con uno o dos restos alquilo (C_1 - C_4) o con [alcoxi(C_1 - C_3)]-carbonilo;

S3) Compuestos de fórmula (S3)

$$R_{c}^{1} \stackrel{O}{\underset{R_{c}^{3}}{\bigvee}} R_{c}^{2}$$
 (S3)

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

 R_{C}^{-1} es alquilo $(C_1\text{-}C_4)$, haloalquilo $(C_1\text{-}C_4)$, alquenilo $(C_2\text{-}C_4)$, haloalquenilo $(C_2\text{-}C_4)$, cicloalquilo $(C_3\text{-}C_7)$, R_{C}^{-2} , R_{C}^{-3} son de manera igual o distinta hidrógeno, alquilo $(C_1\text{-}C_4)$, alquenilo $(C_2\text{-}C_4)$, alquinilo $(C_2\text{-}C_4)$, haloalquilo $(C_1\text{-}C_4)$, haloalquenilo $(C_2\text{-}C_4)$, alquil $(C_1\text{-}C_4)$ -carbamoil-alquilo $(C_1\text{-}C_4)$, alcoxi($C_1\text{-}C_4$)-alquilo $(C_1\text{-}C_4)$, dioxolanil-alquilo $(C_1\text{-}C_4)$, 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,

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;

5

10

15

20

25

30

35

40

 R_D^1 es CO-N R_D^5 R_D^6 o NHCO- R_D^7 ;

 R_D^2 es halógeno, haloalquilo (C_1 - C_4), haloalcoxilo (C_1 - C_4), nitro, alquilo (C_1 - C_4), alcoxi (C_1 - C_4), alquil(C_1 - C_4)-sulfonilo, alcoxi(C_1 - C_4)-carbonilo o alquil(C_1 - C_4)-carbonilo;

R_D³ es hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), alquenilo (C₂-C₄) o alquinilo (C₂-C₄);

 R_D^4 es halógeno, nitro, alquilo (C_1-C_4) , haloalquilo (C_1-C_4) , haloalcoxilo (C_1-C_4) , cicloalquilo (C_3-C_6) , fenilo, alcoxi (C_1-C_4) , ciano, alquil (C_1-C_4) tio, alquil (C_1-C_4) sulfinilo, alquil (C_1-C_4) -sulfonilo, alcoxi (C_1-C_4) -carbonilo o alquil (C_1-C_4) -carbonilo;

 R_D^5 es hidrógeno, alquilo (C_1-C_6) , cicloalquilo (C_3-C_6) , alquenilo (C_2-C_6) , alquinilo (C_2-C_6) , cicloalquenilo (C_5-C_6) , fenilo o 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, alcoxi (C_1-C_6) , haloalcoxi (C_1-C_6) , alquilsulfinilo (C_1-C_2) , alquilsulfonilo (C_1-C_2) , cicloalquilo (C_3-C_6) , alcoxi (C_1-C_4) -carbonilo, alquil (C_1-C_4) -carbonilo y fenilo y en el caso de restos cíclicos también alquilo (C_1-C_4) y haloalquilo (C_1-C_4) ;

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

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

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

n_D es 0, 1 o 2;

 m_D es 1 o 2;

 v_D es 0, 1, 2 o 3;

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

S6) principios activos de la clase de las 1,2-dihidroquinoxalin-2-onas (S6),

S7) compuestos de fórmula (S7),

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

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}), alcoxi (C_{1} - C_{4}), haloalquilo (C_{1} - C_{4}), alquil(C_{1} - C_{4})amino, di-alquil(C_{1} - C_{4})amino, nitro;

A_E es COOR_E³ o COSR_E⁴

 R_E^3 , R_E^4 son independientemente entre sí hidrógeno, alquilo (C_1 - C_4), alquenilo (C_2 - C_6), alquinilo (C_2 - C_4), cianoalquilo, haloalquilo (C_1 - C_4), fenilo, nitrofenilo, bencilo, halobencilo, piridinilalquilo y alquilamonio, n_E^1 es 0 o 1

 $n_{\rm E}^2$, $n_{\rm E}^3$ son independientemente entre sí 0, 1 o 2,

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

$$(R_{F}^{1})_{nF}$$
 R_{F}^{2} R_{F}^{3} (S8)

en la que significan

5

10

15

20

25

30

35

40

X_F CH o N,

 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), alcoxi (C_1 - C_4), haloalcoxi (C_1 - C_4), nitro, alquil(C_1 - C_4)tio, alquil(C_1 - C_4)sulfonilo, alcoxi(C_1 - C_4)-carbonilo, fenilo eventualmente sustituido, fenoxilo eventualmente sustituido,

R_F² hidrógeno o alquilo (C₁-C₄)

 R_F^3 hidrógeno, alquilo (C_1-C_8) , alquenilo (C_2-C_4) , alquinilo (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 restos iguales o distintos del grupo que está constituido por halógeno y alcoxi; o sus sales,

S9) principios activos de la clase de las 3-(5-tetrazolilcarbonil)-2-quinolonas (S9), S10) compuestos de fórmulas (S10a) o (S10b),

$$(R_{G}^{1})_{nG}$$
 $(R_{G}^{1})_{nG}$ $(R_{G}^{1})_{nG}$ $(R_{G}^{1})_{nG}$ $(S10a)$ $(S10b)$

en la que significan

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

Y_G, Z_G independientemente entre sí O o S,

n_G un número entero de 0 a 4,

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

R_G³ hidrógeno o alquilo (C₁-C₆).

S11) principios activos del tipo de los compuestos de oxiimino (S11), que se conocen como desinfectantes para semillas,

S12) principios activos de la clase de las isotiocromanonas (S12).

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

"anhídrido naftálico" (anhídrido de ácido 1,8-naftalindicarboxílico) (S13-1),

"fenclorim" (4,6-dicloro-2-fenilpirimidina) (S13-2),

"flurazol" (2-cloro-4-trifluorometil-1,3-tiazol-5-carboxilato de bencilo) (S13-3),

"CL 304415" ((ácido 4-carboxi-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-acético) (S13-4) "MG 191" (2-diclorometil-2-metil-1,3-dioxolano) (S13-5)

"MG-838" (1-oxa-4-azaespiro[4.5]decano-4-carboditioato de 2-propenilo) (S13-6),

"disulfoton" (O,O-dietil S-2-etiltioetil 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 selectiva en plantas de cultivo tales como arroz,

S15) principios activos, que se usan preferentemente como herbicidas, sin embargo presentan también acción de sustancia protectora selectiva sobre plantas de cultivo.

- 13. Agente de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el compuesto que mejora la compatibilidad de las plantas de cultivo es ciprosulfamida.
- 14. Agente de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el compuesto que mejora la compatibilidad de la planta de cultivo es mefenpir-dietilo.

173

- 15. Procedimiento para controlar el crecimiento indeseado de plantas, **caracterizado porque** un agente de acuerdo con la reivindicación 12 se deja actuar sobre las plantas o su medio ambiente.
- 16. Uso de un agente de acuerdo con la reivindicación 12 para controlar el crecimiento indeseado de plantas.
- 17. Procedimiento para controlar el crecimiento indeseado de plantas, caracterizado porque un compuesto de fórmula
 (I) de acuerdo con la reivindicación 1 y el compuesto que mejora la compatibilidad de las plantas de cultivo de acuerdo con la reivindicación 12 se dejan actuar por separado, en sucesión próxima, sobre las plantas o su medio ambiente.
 - 18. Compuestos de la fórmula (II)

$$A \xrightarrow{CO_2R^8} B$$

$$D \xrightarrow{N} X$$

$$O_W \xrightarrow{Z} Z$$
(II)

en la que A, B, D, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, y R^8 representa alquilo.

19. Compuestos de la fórmula (III)

$$\begin{array}{c} A \\ CO_2R^8 \\ O \\ V \\ \end{array}$$

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

20. Compuestos de la fórmula (VIII)

en la que A, B, Q^1 , Q^2 , W, X, Y, Z y R^8 tienen el significado indicado anteriormente.

21. Compuestos de la fórmula (XII)

 $Z \xrightarrow{X} N \xrightarrow{A} CO_2 R^8$ $V \longrightarrow D \qquad (XIII)$

15

10

A, D, W, X, Y, Z y R⁸ tienen el significado indicado anteriormente.

22. Compuestos de la fórmula (XXXI)

$$Z \xrightarrow{X} CO_2H \tag{XXXI)}$$

5 en la que W, X, Y y Z tienen el significado indicado anteriormente, excluyendo el compuesto de fórmula

23. Compuestos de la fórmula (XXVIII)

en la que

10

20

W, X, Y, Z tienen los significados indicados anteriormente y U² representa un grupo saliente introducido mediante reactivos de activación de ácido carboxílico, carbonildiimidas, reactivos de fosforilación, agentes de halogenación, fosgeno o ésteres de ácido clorofórmico.

24. Compuestos de la fórmula (XXXV)

$$Z \bigvee_{V} \bigvee_{O} OR^{8'}$$
 (XXXV)

15 en la que

W, X, Y, Z tienen el significado indicado anteriormente y R⁸ representa alquilo.

- 25. Composición que comprende
 - al menos un compuesto de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 o un agente de acuerdo con la reivindicación 12 y
- al menos una sal de fórmula (III')

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

en la que

ES 2 632 567 T3

D representa nitrógeno o fósforo,

5

 R^{26} , R^{27} , R^{28} y R^{29} independientemente entre sí representan hidrógeno o en cada caso alquilo C_1 - C_8 eventualmente sustituido o alquileno C_1 - C_8 eventualmente sustituido, mono o poliinsaturado, en donde los sustituyentes pueden seleccionarse entre halógeno, nitro y ciano, n representa 1, 2, 3 o 4,

R³⁰ representa un anión inorgánico u orgánico.

- 26. Composición de acuerdo con la reivindicación 25, **caracterizada porque** comprende al menos un potenciador de la penetración.
- 27. Procedimiento para potenciar la acción de pesticidas y/o herbicidas que contienen un principio activo de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 o un agente de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado porque** el agente listo para el uso (caldo de pulverización) se prepara usando una sal de fórmula (III') de acuerdo con la reivindicación 25.
 - 28. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 27, **caracterizado porque** el caldo de pulverización se prepara usando un potenciador de la penetración.