

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 685 444**

51 Int. Cl.:

C07D 209/54	(2006.01)	A01N 43/36	(2006.01)
C07D 307/94	(2006.01)	A01N 43/38	(2006.01)
C07D 309/28	(2006.01)	C07C 57/58	(2006.01)
C07D 317/72	(2006.01)	C07C 69/65	(2006.01)
C07D 319/08	(2006.01)	C07C 69/74	(2006.01)
C07D 493/10	(2006.01)		
C07D 495/10	(2006.01)		
C07D 491/113	(2006.01)		
C07D 491/107	(2006.01)		
A01N 43/08	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.11.2007 PCT/EP2007/010103**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.06.2008 WO08067911**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.11.2007 E 07856209 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018 EP 2099751**

54 Título: **Cetoenoles espirocíclicos sustituidos con bifenilo**

30 Prioridad:

04.12.2006 DE 102006057036

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

09.10.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BRETSCHNEIDER, THOMAS;
FISCHER, REINER;
PONTZEN, ROLF;
ARNOLD, CHRISTIAN;
GÖRGENS, ULRICH;
MALSAM, OLGA;
RECKMANN, UDO;
SANWALD, ERICH;
LEHR, STEFAN;
DITGEN, JAN;
FEUCHT, DIETER;
HILLS, MARTIN y
ROSINGER, CHRIS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

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

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

ES 2 685 444 T3

DESCRIPCIÓN

Cetoenoles espirocíclicos sustituidos con bifenilo

5 La presente invención se refiere a nuevos cetoenoles espirocíclicos sustituidos con bifenilo, a varios procedimientos para su preparación y a su uso como pesticidas y/o herbicidas. También son objeto de la invención agentes herbicidas selectivos que contienen, por una parte, cetoenoles espirocíclicos sustituidos con bifenilo y, por otra parte, un compuesto que mejora la tolerancia por parte de las plantas de cultivo.

10 La presente invención se refiere además al aumento de la acción de los productos fitosanitarios que contienen especialmente cetoenoles espirocíclicos sustituidos con bifenilo mediante la adición de sales de amonio o fosfonio y, dado el caso, promotores de la penetración, a los agentes correspondientes, a procedimientos para su preparación y a su aplicación en la fitoprotección como insecticidas y/o acaricidas y/o para evitar vegetación no deseada.

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

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

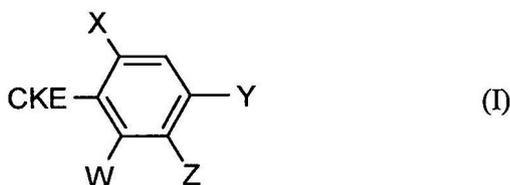
20 Además, se conocen derivados de 3-arilpirrolidin-2,4-diona policíclicos (documento EP-A-442 073), así como derivados de 1H-arilpirrolidin-diona (documentos EP-A-456 063, EP-A-521 334, EP-A-596 298, EP-A-613 884, EP-A-613 885, WO 95/01 997, WO 95/26 954, WO 95/20 572, EP-A-0 668 267, WO 96/25 395, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/36 868, WO 97/43275, WO 98/05638, WO 98/06721, WO 98/25928, WO 99/16748, WO 99/24437, WO 99/43649, WO 99/48869 y WO 99/55673, WO 01/17972, WO 01/23354, WO 01/74770, WO 03/013249, WO 04/007448, WO 04/024688, WO 04/065366, WO 04/080962, WO 04/111042, WO 05/044791, WO 05/044796, WO 05/048710, WO 05/049596, WO 05/066125, WO 05/092897, WO 06/000355, WO 06/029799, WO 06/056281, WO 06/056282, WO 06/089633, WO 07/048545 y WO 07/073856, DE-05/059892, DE-06/007882, DE-06/018828, DE-06/025874, DE-06/050148).

Además, se conocen derivados de 1H-pirrolidin-diona sustituidos con fenilo con acción fungicida (documento WO 03/059065).

30 Se sabe que determinados derivados de Δ^3 -dihidrofuran-2-ona sustituidos poseen propiedades herbicidas (véase el documento DE-A-4 014 420). La síntesis de los derivados de ácido tetrónico usados como compuestos de partida (como por ejemplo 3-(2-metil-fenil)-4-hidroxi-5-(4-fluorofenil)- Δ^3 -dihidrofuran-(2)-ona) también se describe en el documento DE-A-4 014 420. Por la publicación Campbell y col., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1985, (8) 1567-76 se conocen compuestos similarmente estructurados sin indicación de una eficacia insecticida y/o acaricida. Además, por los documentos EP-A-528 156, EP-A-0 647 637, WO 95/26 345, WO 96/20 196, WO 96/25 395, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/36 868, WO 98/05638, WO 98/25928, WO 99/16748, WO 99/43649, WO 99/48869, WO 99/55673, WO 01/17972, WO 01/23354, WO 01/74770, WO 03/013 249, WO 04/024 688, WO 04/080 962, WO 04/111 042, WO 05/092897, WO 06/000355, WO 06/029799 y WO 06/089633 se conocen derivados de 3-aril- Δ^3 -dihidrofuranona con propiedades herbicidas, acaricidas e insecticidas.

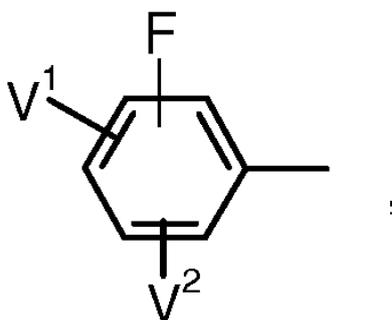
40 Sin embargo, la eficacia y el espectro de acción de estos compuestos no son siempre completamente satisfactorios, especialmente a bajas dosis y concentraciones. Además, la tolerancia por parte de las plantas de estos compuestos no es siempre suficiente frente a las plantas de cultivo. Además, las propiedades toxicológicas y/o las propiedades medioambientales de estos compuestos no son siempre completamente satisfactorias.

Ahora se han encontrados nuevos compuestos de fórmula (I)



45 en la que

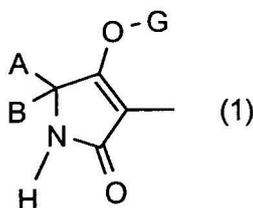
- W representa hidrógeno o metilo,
- X representa cloro o metilo,
- Z representa el resto



V¹ representa hidrógeno, flúor, cloro, metilo, metoxi o trifluorometilo,

V² representa hidrógeno o flúor,

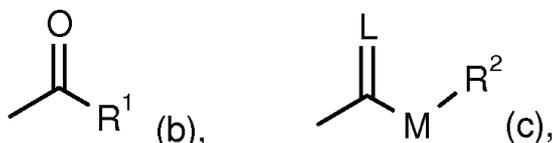
CKE representa el grupo



5

A, B y el átomo de carbono al que están unidos representan cicloalquilo C₆ saturado, en el que un miembro de anillo está sustituido con oxígeno y que dado el caso está sustituido una vez con metilo o etilo,

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



10 o E (f),
en las que

L representa oxígeno,

M representa oxígeno y

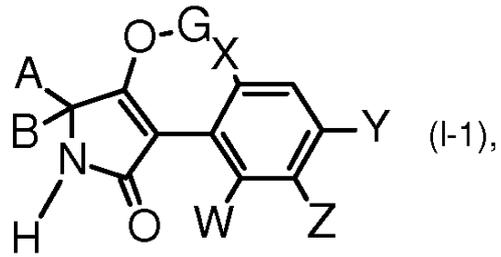
E representa un equivalente de ión metálico o un ión amonio

15 R¹ representa alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alcoxi C₁-C₂-alquilo C₁, alquiltio C₁-C₂-alquilo C₁ respectivamente dado el caso sustituido una vez con flúor o cloro o ciclopropilo o ciclohexilo respectivamente dado el caso sustituido una vez con flúor, cloro, metilo o metoxi, representa fenilo dado el caso sustituido una vez con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, metoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi,

20 R² representa alquilo C₁-C₈, alqueno C₂-C₆ o alcoxi C₁-C₄-alquilo C₂-C₃, fenilo o bencilo respectivamente dado el caso sustituido una vez con flúor.

25 Los compuestos de fórmula (I) también pueden presentarse, en función del tipo de sustituyentes, en diferente composición como isómeros geométricos y/u ópticos o mezclas de isómeros que, dado el caso, pueden separarse de modo habitual. Son objeto de la presente invención tanto los isómeros puros como las mezclas de isómeros, su preparación y uso, así como los agentes que los contienen. Sin embargo, para simplificar a continuación siempre se habla de compuestos de fórmula (I), aunque se quiere indicar tanto los compuestos puros como dado el caso también las mezclas con diferentes proporciones de compuestos isoméricos.

Considerando el significado (1) del grupo CKE resultan la siguiente estructura principal (I-1):

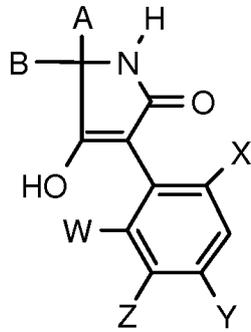


en la que

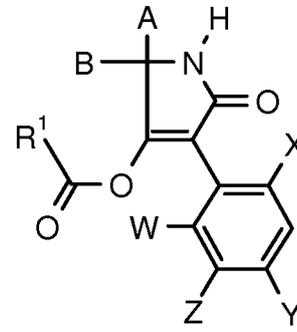
A, B, G, W, X, Y y Z tienen el significado especificado anteriormente.

5 Considerando los distintos significados (a), (b), (c) y (f) del grupo G resultan las siguientes estructuras principales (I-1-a), (I-1-b), (I-1-c), (I-1-f), cuando CKE representa el grupo (1),

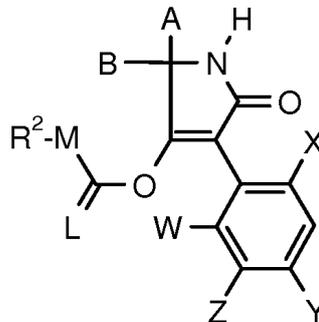
(I-1-a):



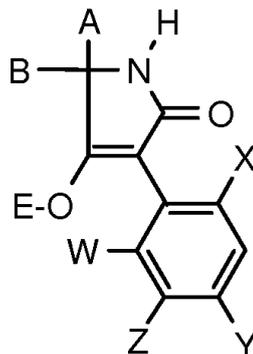
(I-1-b):



(I-1-c):



(I-1-f):

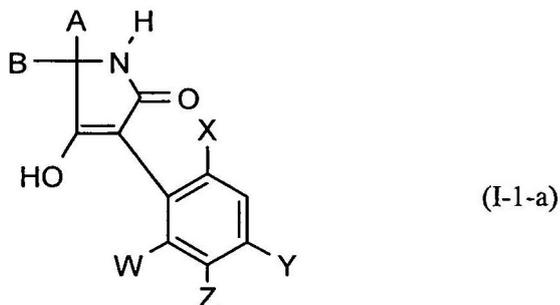


en las que

A, B, E, L, M, W, X, Y, Z, R¹, R² poseen los significados especificados anteriormente.

Además, se encontró que los nuevos compuestos de fórmula (I) se obtienen según uno de los procedimientos descritos a continuación:

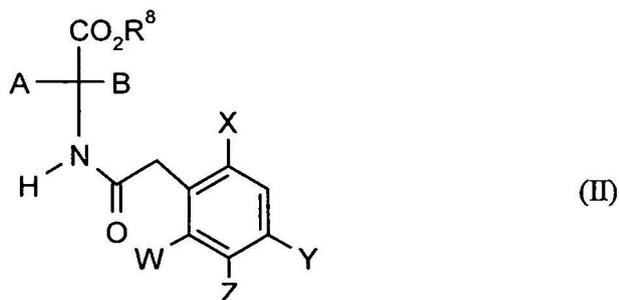
- 5 (A) Se obtienen 3-bifenilpirrolidin-2,4-dionas sustituidas o sus enoles de fórmula (I-1-a)



en la que

A, B, W, X, Y y Z tienen los significados especificados anteriormente, condensando intramolecularmente

- 10 ésteres de N-acilaminoácido de fórmula (II)



en la que

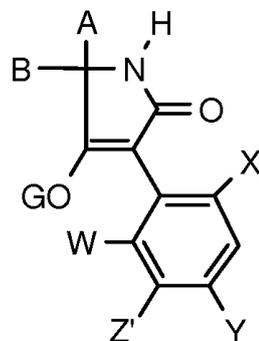
A, B, W, X, Y y Z tienen los significados especificados anteriormente,

y

R⁸ representa alquilo (preferiblemente alquilo C₁-C₆),

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

- 15 (C) Además, se encontró que los compuestos de las fórmulas (I-1-a), (I-1-b), (I-1-c), (I-1-f) anteriormente mostradas, en las que A, B, G, W, X, Y y Z tienen el significado especificado anteriormente, se obtienen haciendo reaccionar compuestos de fórmula (I-1'-a), (I-1'-b), (I-1'-c), (I-1'-f), (I-1'-a), (I-1'-b), (I-1'-c), (I-1'-f),



20

en las que

A, B, G, W, X e Y tienen el significado especificado anteriormente y Z' representa cloro, bromo, yodo, preferiblemente representa bromo, con ácidos borónicos o derivados de ácido borónico de fórmula (IV)

25



en la que

R⁹ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆ o alcanodiilo C₂-C₆

5 Z y tiene el significado especificado anteriormente,

en presencia de un disolvente, de una base y de un catalizador, considerándose como catalizador especialmente sales de paladio o complejos de paladio.

Además, se encontró

10 (D) que los compuestos de la fórmula (I-1-b) anteriormente mostrada, en la que A, B, R¹, W, X, Y y Z tienen los significados especificados anteriormente, se obtienen haciendo reaccionar compuestos de la fórmula (I-1-a) anteriormente mostrada, en la que A, B, W, X, Y y Z tienen los significados especificados anteriormente, respectivamente

(α) con halogenuros de ácido de fórmula (V)



15 en la que
R¹ tiene el significado especificado anteriormente y
Hal representa halógeno (especialmente cloro o bromo)

o

(β) con anhídridos de ácido carboxílico de fórmula (VI)

20 $\text{R}^1\text{-CO-O-CO-R}^1$ (VI)

en la que

R¹ tiene el significado especificado anteriormente,

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

25 (E) que los compuestos de la fórmula (I-1-c) anteriormente mostrada, en la que A, B, R², M, W, X, Y y Z tienen los significados especificados anteriormente y L representa oxígeno, se obtienen haciendo reaccionar compuestos de la fórmula (I-1-a) anteriormente mostrada, en la que A, B, W, X, Y y Z tienen los significados especificados anteriormente, respectivamente con ésteres de ácido clorofórmico de fórmula (VII)



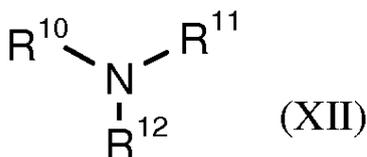
30 en la que

R² y M tienen los significados especificados anteriormente,

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

35 (I) que los compuestos de la fórmula (I-1-f) anteriormente mostrada, en la que A, B, E, W, X, Y y Z tienen los significados especificados anteriormente, se obtienen haciendo reaccionar compuestos de la fórmula (I-1-a) anteriormente mostrada, en la que A, B, W, X, Y y Z tienen los significados especificados anteriormente, respectivamente

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



en las que

Me representa un metal mono o divalente (preferiblemente un metal alcalino o alcalinotérreo como litio, sodio, potasio, magnesio o calcio),
t representa el número 1 o 2 y

5 R¹⁰, R¹¹, R¹² representan, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo (preferiblemente alquilo C₁-C₈),

dado el caso en presencia de un diluyente.

Además, se encontró que los nuevos compuestos de fórmula (I) presentan una buena eficacia como pesticidas, preferiblemente como insecticidas y/o acaricidas y/o herbicidas, además frecuentemente son muy tolerados por las plantas, especialmente frente a plantas de cultivo, y/o disponen de propiedades toxicológicas y/o relevantes para el medioambiente favorables.

Ahora también se ha encontrado de manera sorprendente que determinados cetoenoles espirocíclicos sustituidos con bifenilo evitan realmente bien el daño de las plantas de cultivo en la aplicación conjunta con los compuestos descritos a continuación que mejoran la tolerancia por parte de las plantas de cultivo (protectores/antídotos) y pueden usarse de manera especialmente ventajosa como preparados de combinación ampliamente eficaces para el combate selectivo de vegetación no deseada en cultivos de plantas útiles, como por ejemplo en cereales, pero también maíz, soja y arroz.

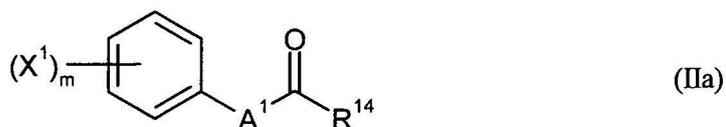
También son objeto de la invención agentes herbicidas selectivos que contienen un contenido eficaz de una combinación de principios activos que comprende como componentes

(a') al menos un cetoenol espirocíclico sustituido con bifenilo de fórmula (I), en la que CKE, W, X, Y y Z tienen el significado especificado anteriormente, y

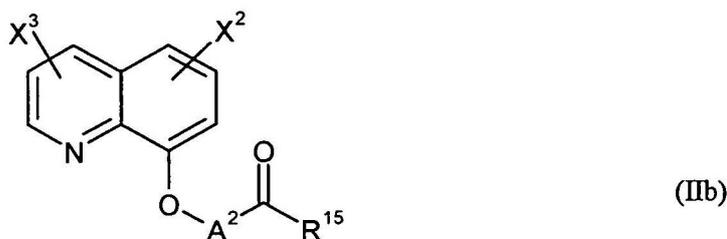
(b') al menos un compuesto que mejora la tolerancia por parte de las plantas de cultivo del siguiente grupo de compuestos:

4-dicloroacetil-1-oxa-4-aza-espiro[4.5]-decano (AD-67, MON-4660), 1-dicloroacetil-hexahidro-3,3,8a-trimetilpirrolo[1,2-a]-pirimidin-6(2H)-ona (diciclonon, BAS-145138), 4-dicloroacetil-3,4-dihidro-3-metil-2H-1,4-benzoxazina (benoxacor), (éster 1-metil-hexílico de) ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-acético (cloquintocet-mexilo - véanse también compuestos similares en los documentos EP-A-86750, EP-A-94349, EP-A-191736, EP-A-492366), 3-(2-cloro-bencil)-1-(1-metil-1-fenil-etil)-urea (cumiluron), α -(cianometoximino)-fenilacetónitrilo (ciometrinil), ácido 2,4-dicloro-fenoxiacético (2,4-D), ácido 4-(2,4-dicloro-fenoxi)-butírico (2,4-DB), 1-(1-metil-1-fenil-etil)-3-(4-metil-fenil)-urea (daimuron, dimron), ácido 3,6-dicloro-2-metoxi-benzoico (dicamba), éster S-1-metil-1-fenil-etílico de ácido piperidin-1-tiocarboxílico (dimepiperato), 2,2-dicloro-N-(2-oxo-2-(2-propenilamino)-etil)-N-(2-propenil)-acetamida (DKA-24), 2,2-dicloro-N,N-di-2-propenil-acetamida (diclormid), 4,6-dicloro-2-fenil-pirimidina (fenclorim), éster etílico de ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-triclorometil-1H-1,2,4-triazol-3-carboxílico (fenclorazol-etilo - véanse también compuestos similares en los documentos EP-A-174562 y EP-A-346620), éster fenilmetílico de ácido 2-cloro-4-trifluorometil-tiazol-5-carboxílico (flurazol), 4-cloro-N-(1,3-dioxolan-2-il-metoxi)- α -trifluoroacetofenoxima (fluxofenim), 3-dicloroacetil-5-(2-furanil)-2,2-dimetil-oxazolidina (furalazol, MON-13900), 4,5-dihidro-5,5-difenil-3-isoxazolcarboxilato de etilo (isoxadifen-etilo - véanse también compuestos similares en el documento WO-A-95/07897), 3,6-dicloro-2-metoxibenzoato de 1-(etoxicarbonil)-etilo (lactidiclor), ácido (4-cloro-*o*-toliloxi)-acético (MCPA), ácido 2-(4-cloro-*o*-toliloxi)-propiónico (mecoprop), 1-(2,4-dicloro-fenil)-4,5-dihidro-5-metil-1H-pirazol-3,5-dicarboxilato de dietilo (mefenpir-dietilo - véanse también compuestos similares en el documento WO-A-91/07874), 2-diclorometil-2-metil-1,3-dioxolano (MG191), 2-propenil-1-oxa-4-azaespiro[4.5]decano-4-carboditioato (MG-838), anhídrido de ácido 1,8-naftalénico, α -(1,3-dioxolan-2-il-metoximino)-fenilacetónitrilo (oxabetrinilo), 2,2-dicloro-N-(1,3-dioxolan-2-il-metil)-N-(2-propenil)-acetamida (PPG-1292), 3-dicloroacetil-2,2-dimetil-oxazolidina (R-28725), 3-dicloroacetil-2,2,5-trimetiloxazolidina (R-29148), ácido 4-(4-cloro-*o*-tolil)-butírico, ácido 4-(4-cloro-fenoxi)-butírico, ácido difenilmetoxiacético, éster metílico de ácido difenilmetoxiacético, éster etílico de ácido difenilmetoxiacético, éster metílico de ácido 1-(2-cloro-fenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-carboxílico, éster etílico de ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-metil-1H-pirazol-3-carboxílico, éster etílico de ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-isopropil-1H-pirazol-3-carboxílico, éster etílico de ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-(1,1-dimetil-etil)-1H-pirazol-3-carboxílico, éster etílico de ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-carboxílico (véanse también compuestos similares en los documentos EP-A-269806 y EP-A-333131), éster etílico de ácido 5-(2,4-dicloro-bencil)-2-isoxazolin-3-carboxílico, éster etílico de ácido 5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxílico, éster etílico de ácido 5-(4-fluoro-fenil)-5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxílico (véanse también compuestos similares en el documento WO-A-91/08202), éster (1,3-dimetil-but-1-ílico) de ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-acético, éster 4-aliloxi-butílico de ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-acético, éster 1-aliloxi-prop-2-ílico de ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-acético, éster metílico de ácido 5-cloro-quinoxalin-8-oxi-acético, éster etílico de ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-acético, éster alílico de ácido 5-cloro-quinoxalin-8-oxi-acético, éster 2-oxo-prop-1-ílico de ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-acético, éster dietílico de ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-malónico, éster dialílico de ácido 5-cloro-quinoxalin-8-oxi-malónico, éster dietílico de ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-malónico (véanse también compuestos similares en el documento EP-A-582198), ácido 4-carboxi-croman-4-il-acético (AC-304415, véase el documento EP-A-613618), ácido 4-cloro-fenoxiacético, 3,3'-dimetil-4-metoxi-benzofenona, 1-bromo-4-clorometilsulfonil-benceno, 1-[4-(N-2-metoxibenzoilsulfamoil)-fenil]-3-metil-urea (alias N-(2-metoxi-benzoil)-4-[(metilamino-carbonil)-amino]-bencenosulfonamida), 1-[4-(N-2-metoxibenzoilsulfamoil)-fenil]-3,3-dimetil-urea, 1-[4-(N-4,5-dimetilbenzoilsulfamoil)-fenil]-3-metil-urea, 1-[4-(N-naftilsulfamoil)-fenil]-3,3-dimetil-urea, N-(2-metoxi-5-metilbenzoil)-4-(ciclopropilaminocarbonil)-bencenosulfonamida,

y/o uno de los siguientes compuestos definidos por las fórmulas generales de fórmula general (IIa)



o de fórmula general (IIb)



o de fórmula (IIc)

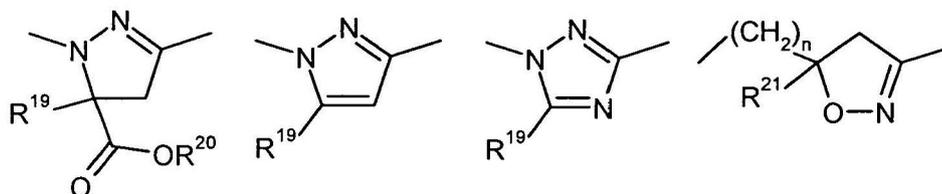


5

en las que

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

A¹ representa una de las agrupaciones heterocíclicas divalentes esquematizadas a continuación



10 n representa un número 0, 1, 2, 3, 4 o 5,

A² representa alcanodiílo con 1 o 2 átomos de carbono dado el caso sustituido con alquilo C₁-C₄ y/o alcoxi C₁-C₄-carbonilo y/o alquenilo C₁-C₄-carbonilo,

R¹⁴ representa hidroxilo, mercapto, amino, alcoxi C₁-C₆, alquiltio C₁-C₆, alquil C₁-C₆-amino o di(alquil C₁-C₄)-amino,

15 R¹⁵ representa hidroxilo, mercapto, amino, alcoxi C₁-C₇, alquenilo C₁-C₆, alquenilo C₁-C₆-alcoxi C₁-C₆, alquiltio C₁-C₆, alquil C₁-C₆-amino o di-(alquil C₁-C₄)-amino,

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

20 R¹⁷ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆ o alquino C₂-C₆, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₄, dioxolanil-alquilo C₁-C₄, furilo, furil-alquilo C₁-C₄, tienilo, tiazolilo, piperidinilo dado el caso sustituido con flúor, cloro y/o bromo, o fenilo respectivamente dado el caso sustituido con flúor, cloro y/o bromo o alquilo C₁-C₄,

R¹⁸ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆ o alquino C₂-C₆, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₄, dioxolanil-alquilo C₁-C₄, furilo, furil-alquilo C₁-C₄, tienilo, tiazolilo, piperidinilo dado el caso sustituido con flúor, cloro y/o bromo, o fenilo respectivamente dado el caso sustituido con flúor, cloro y/o bromo o alquilo C₁-C₄,

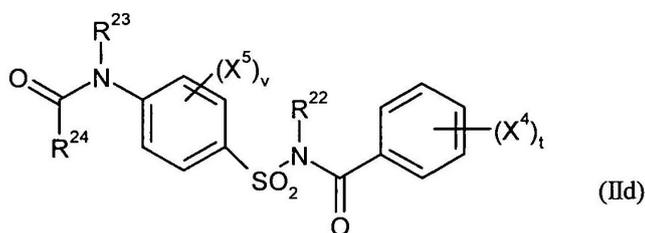
25 R¹⁷ y R¹⁸ también representan conjuntamente alcanodiílo C₃-C₆ u oxaalcanodiílo C₂-C₅ respectivamente dado el caso sustituido con alquilo C₁-C₄, fenilo, furilo, un anillo de benceno condensado o por dos sustituyentes que, conjuntamente con el átomo de C al que están unidos, forman un carbociclo de 5 o 6 miembros,

R¹⁹ representa hidrógeno, ciano, halógeno, o representa alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₆ o fenilo

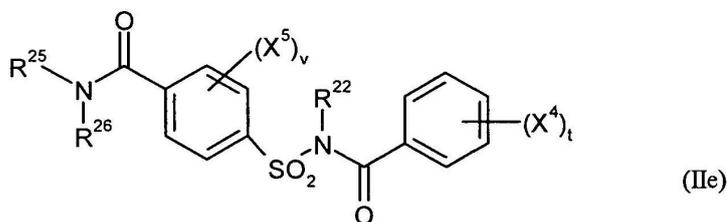
respectivamente dado el caso sustituido con flúor, cloro y/o bromo,

- 5 R^{20} representa hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , cicloalquilo C_3-C_6 o tri-(alquil C_1-C_4)-sililo respectivamente dado el caso sustituido con hidroxilo, ciano, halógeno o alcoxi C_1-C_4 ,
- R^{21} representa hidrógeno, ciano, halógeno, o representa alquilo C_1-C_4 , cicloalquilo C_3-C_6 o fenilo respectivamente dado el caso sustituido con flúor, cloro y/o bromo,
- X^1 representa nitro, ciano, halógeno, alquilo C_1-C_4 , halogenoalquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 o halogenoalcoxi C_1-C_4 ,
- X^2 representa hidrógeno, ciano, nitro, halógeno, alquilo C_1-C_4 , halogenoalquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 o halogenoalcoxi C_1-C_4 ,
- 10 X^3 representa hidrógeno, ciano, nitro, halógeno, alquilo C_1-C_4 , halogenoalquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 o halogenoalcoxi C_1-C_4 ,

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



- 15 o de fórmula general (IIe)



en las que

- t representa un número 0, 1, 2, 3, 4 o 5,
- v representa un número 0, 1, 2, 3, 4 o 5,
- 20 R^{22} representa hidrógeno o alquilo C_1-C_4 ,
- R^{23} representa hidrógeno o alquilo C_1-C_4 ,
- R^{24} representa hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , alquiltio C_1-C_6 , alquil C_1-C_6 -amino o di-(alquil C_1-C_4)-amino dado el caso sustituido con ciano, halógeno o alcoxi C_1-C_4 , o respectivamente cicloalquilo C_3-C_6 , cicloalquiloxi C_3-C_6 , cicloalquiltio C_3-C_6 o cicloalquil C_3-C_6 -amino respectivamente dado el caso sustituido con ciano, halógeno o alquilo C_1-C_4 ,
- 25 R^{25} representa hidrógeno, alquilo C_1-C_6 dado el caso sustituido con ciano, hidroxilo, halógeno o alcoxi C_1-C_4 , alqueno C_3-C_6 o alquino C_3-C_6 dado el caso sustituido con ciano o halógeno, o cicloalquilo C_3-C_6 respectivamente dado el caso sustituido con ciano, halógeno o alquilo C_1-C_4 ,
- 30 R^{26} representa hidrógeno, alquilo C_1-C_6 dado el caso sustituido con ciano, hidroxilo, halógeno o alcoxi C_1-C_4 , alqueno C_3-C_6 o alquino C_3-C_6 dado el caso sustituido con ciano o halógeno, cicloalquilo C_3-C_6 respectivamente dado el caso sustituido con ciano, halógeno o alquilo C_1-C_4 , o fenilo dado el caso sustituido con nitro, ciano, halógeno, alquilo C_1-C_4 , halogenoalquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 o halogenoalcoxi C_1-C_4 , o junto con R^{25} representa alcanodiilo C_2-C_6 u oxaalcanodiilo C_2-C_5 respectivamente dado el caso sustituido con alquilo C_1-C_4 ,
- 35 X^4 representa nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, formilo, sulfamoilo, hidroxilo, amino, halógeno, alquilo C_1-C_4 , halogenoalquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 o halogenoalcoxi C_1-C_4 , y
- X^5 representa nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, formilo, sulfamoilo, hidroxilo, amino, halógeno, alquilo C_1-C_4 , halogenoalquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 o halogenoalcoxi C_1-C_4 .

Las definiciones de restos o explicaciones generales anteriormente citadas o citadas en intervalos preferidos pueden combinarse discrecionalmente entre sí, así como también entre los intervalos respectivos e intervalos preferidos. Son válidas correspondiente para los productos finales, así como para los precursores y productos intermedios.

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

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

Según la invención se prefieren muy especialmente los compuestos de fórmula (I) en la que se presenta una combinación de los significados anteriormente citados como de manera muy especialmente preferida.

10 Según la invención se prefieren particularmente los compuestos de fórmula (I) en la que se presenta una combinación de los significados anteriormente citados como particularmente preferidos.

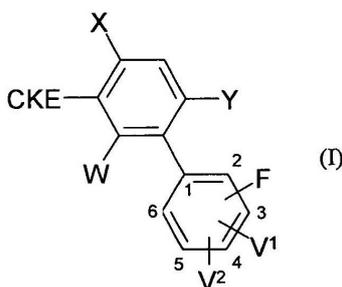


Destacan los compuestos con Z =

Los restos de hidrocarburo saturado o insaturado como alquilo o alqueniilo pueden ser respectivamente lineales o estar ramificados, siempre que sea posible, también junto con heteroátomos, como por ejemplo, en alcoxi.

15 Los restos dado el caso sustituidos pueden estar sustituidos una vez o varias veces, siempre y cuando no se especifique lo contrario, pudiendo ser los sustituyentes iguales o distintos en las sustituciones múltiples.

En particular, aparte de los compuestos mencionados en los ejemplos, son de mencionar los siguientes compuestos de fórmula (I):



20

Tabla 1

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

(continuación)

W	X	Y	F	V1	V2
H	Cl	H	4	3-CH ₃	H
H	Cl	H	4	3-OCH ₃	H
H	Cl	H	2	4-F	5-F
H	Cl	H	2	4-F	6-F
H	Cl	H	2	4-Cl	5-F
H	Cl	H	2	5-Cl	4-F
H	Cl	H	3	4-F	5-F
H	CH ₃	H	2	H	H
H	CH ₃	H	3	H	H
H	CH ₃	H	4	H	H
H	CH ₃	H	2	4-F	H
H	CH ₃	H	2	4-Cl	H
H	CH ₃	H	2	4-CH ₃	H
H	CH ₃	H	2	4-OCH ₃	H
H	CH ₃	H	3	4-F	H
H	CH ₃	H	3	4-Cl	H
H	CH ₃	H	3	4-CH ₃	H
H	CH ₃	H	3	4-OCH ₃	H
H	CH ₃	H	4	3-Cl	H
H	CH ₃	H	4	3-CH ₃	H
H	CH ₃	H	4	3-OCH ₃	H
H	CH ₃	H	2	4-F	5-F
H	CH ₃	H	2	4-F	6-F
H	CH ₃	H	2	4-Cl	5-F
H	CH ₃	H	2	5-Cl	4-F
H	CH ₃	H	3	4-F	5-F
CH ₃	CH ₃	H	2	H	H
CH ₃	CH ₃	H	3	H	H
CH ₃	CH ₃	H	4	H	H
CH ₃	CH ₃	H	2	4-F	H
CH ₃	CH ₃	H	2	4-Cl	H
CH ₃	CH ₃	H	2	4-CH ₃	H
CH ₃	CH ₃	H	2	4-OCH ₃	H
CH ₃	CH ₃	H	3	4-F	H
CH ₃	CH ₃	H	3	4-Cl	H

(continuación)

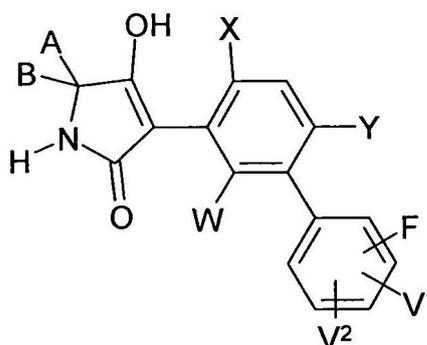
W	X	Y	F	V1	V2
CH ₃	CH ₃	H	3	4-CH ₃	H
CH ₃	CH ₃	H	3	4-OCH ₃	H
CH ₃	CH ₃	H	4	3-Cl	H
CH ₃	CH ₃	H	4	3-CH ₃	H
CH ₃	CH ₃	H	4	3-OCH ₃	H
CH ₃	CH ₃	H	2	4-F	5-F
CH ₃	CH ₃	H	2	4-F	6-F
CH ₃	CH ₃	H	2	4-Cl	5-F
CH ₃	CH ₃	H	2	5-Cl	4-F
CH ₃	CH ₃	H	3	4-F	5-F
H	CH ₃	CH ₃	2	H	H
H	CH ₃	CH ₃	3	H	H
H	CH ₃	CH ₃	4	H	H
H	CH ₃	CH ₃	2	4-F	H
H	CH ₃	CH ₃	2	4-Cl	H
H	CH ₃	CH ₃	2	4-CH ₃	H
H	CH ₃	CH ₃	2	4-OCH ₃	H
H	CH ₃	CH ₃	3	4-F	H
H	CH ₃	CH ₃	3	4-Cl	H
H	CH ₃	CH ₃	3	4-CH ₃	H
H	CH ₃	CH ₃	3	4-OCH ₃	H
H	CH ₃	CH ₃	4	3-Cl	H
H	CH ₃	CH ₃	4	3-CH ₃	H
H	CH ₃	CH ₃	4	3-OCH ₃	H
H	CH ₃	CH ₃	2	4-F	5-F
H	CH ₃	CH ₃	2	4-F	6-F
H	CH ₃	CH ₃	2	4-Cl	5-F
H	CH ₃	CH ₃	2	5-Cl	4-F
H	CH ₃	CH ₃	3	4-F	5-F
CH ₃	CH ₃	CH ₃	2	H	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	3	H	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	4	H	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	2	4-F	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	2	4-Cl	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	2	4-CH ₃	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	2	4-OCH ₃	H

(continuación)

W	X	Y	F	V1	V2
CH ₃	CH ₃	CH ₃	3	4-F	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	3	4-Cl	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	3	4-CH ₃	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	3	4-OCH ₃	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	4	3-Cl	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	4	3-CH ₃	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	4	3-OCH ₃	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	2	4-F	5-F
CH ₃	CH ₃	CH ₃	2	4-F	6-F
CH ₃	CH ₃	CH ₃	2	4-Cl	5-F
CH ₃	CH ₃	CH ₃	2	5-Cl	4-F
CH ₃	CH ₃	CH ₃	3	4-F	5-F

Como principios activos según la invención se consideran de manera particularmente preferida compuestos de las combinaciones de restos mencionadas en la tabla 1 para W, X, Y, F, V¹ y V² con las combinaciones de restos mencionadas en la tabla 2 para A y B.

CKE = (1)

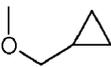
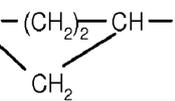
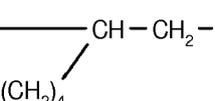
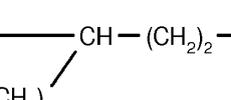
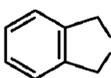


5

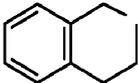
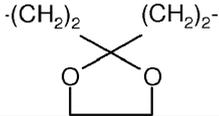
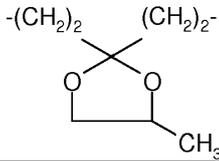
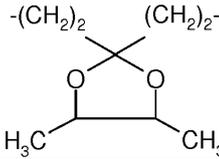
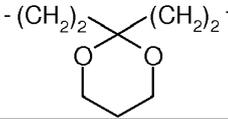
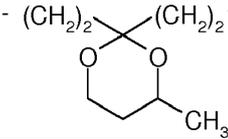
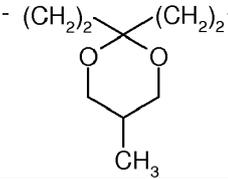
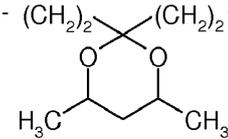
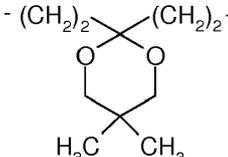
Tabla 2

A	B
-(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₄ -	
-(CH ₂) ₅ -	
-(CH ₂) ₆ -	
-(CH ₂) ₇ -	
-CH ₂ -CHCH ₃ -O-(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	
-CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -	
-(CH ₂) ₂ -S-(CH ₂) ₂ -	

(continuación)

A	B
-CH ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₃ -	
-CH ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	
-CH ₂ -CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	
-CH ₂ -CHOC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	
-CH ₂ -CHOC ₄ H ₉ -(CH ₂) ₂ -	
-CH ₂ -CHO(CH ₂) ₂ OCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	
	$-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-$ 
-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 -CHOC ₄ H ₉ -(CH ₂) ₃	
-CH ₂ -CHO(CH ₂) ₂ OCH ₃ -(CH ₂) ₃	
	$-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-$ 
-(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 -C(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂	
-CH ₂ -(CHCH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -	
	$-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}-$ 
	$-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}-\text{CH}_2-$ 
	$-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-$ 
	

(continuación)

A	B
	
	
	
	
	
	
	
	
	

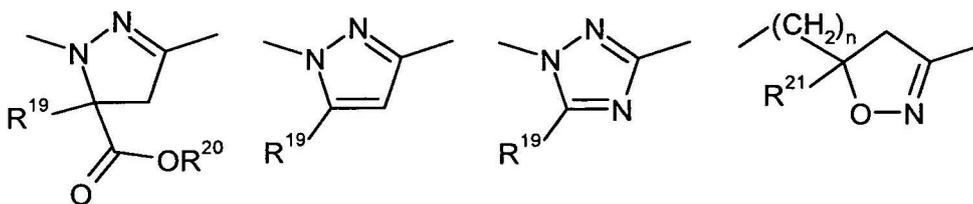
(continuación)

A	B
$- \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2\text{OCH}_3}{\overset{\text{H}}{\text{C}}} - (\text{CH}_2)_3 -$	
$- \text{CH}_2 - \underset{(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3}{\overset{\text{H}}{\text{C}}} - (\text{CH}_2)_3 -$	
$- (\text{CH}_2)_2 - \underset{\text{CH}_2\text{OCH}_3}{\overset{\text{H}}{\text{C}}} - (\text{CH}_2)_2 -$	
$- (\text{CH}_2)_2 - \underset{(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3}{\overset{\text{H}}{\text{C}}} - (\text{CH}_2)_2 -$	
$- \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3}{\overset{\text{H}}{\text{C}}} - (\text{CH}_2)_3 -$	
$- \text{CH}_2 - \underset{(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{CH}_3}{\overset{\text{H}}{\text{C}}} - (\text{CH}_2)_3 -$	
$- (\text{CH}_2)_2 - \underset{\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3}{\overset{\text{H}}{\text{C}}} - (\text{CH}_2)_2 -$	
$- (\text{CH}_2)_2 - \underset{(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{CH}_3}{\overset{\text{H}}{\text{C}}} - (\text{CH}_2)_2 -$	

A continuación se definen los significados preferidos de los grupos anteriores citados en relación con los compuestos de fórmulas (IIa), (IIb), (IIc), (II d) y (IIe) que mejoran la tolerancia por parte de las plantas de cultivo ("protectores de herbicidas").

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

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



n representa preferiblemente los números 0, 1, 2, 3 o 4.

- A² representa preferiblemente metileno o etileno respectivamente dado el caso sustituido con metilo, etilo, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo o alquilocarbonilo.
- 5 R¹⁴ representa preferiblemente hidroxilo, mercapto, amino, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, n-, i-, s- o t-butoxi, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, n-, i-, s- t-butiltio, metilamino, etilamino, n- o i-propilamino, n-, i-, s- o t-butilamino, dimetilamino o dietilamino.
- R¹⁵ representa preferiblemente hidroxilo, mercapto, amino, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, n-, i-, s- o t-butoxi, 1-metil-hexiloxi, aliloxi, 1-aliloximetil-etoxi, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, n-, i-, s- o t-butiltio, metilamino, etilamino, n- o i-propilamino, n-, i-, s- o t-butilamino, dimetilamino o dietilamino.
- 10 R¹⁶ representa preferiblemente metilo, etilo, n- o i-propilo respectivamente dado el caso sustituido con flúor, cloro y/o bromo.
- R¹⁷ representa preferiblemente hidrógeno, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, propenilo, butenilo, propinilo o butinilo, metoximetilo, etoximetilo, metoxietilo, etoxietilo, dioxolanilmetilo, furilo, furilmetilo, tienilo, tiazolilo, piperidinilo respectivamente dado el caso sustituido con flúor y/o cloro, o fenilo dado el caso sustituido con flúor, cloro, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo.
- 15 R¹⁸ representa preferiblemente hidrógeno, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, propenilo, butenilo, propinilo o butinilo, metoximetilo, etoximetilo, metoxietilo, etoxietilo, dioxolanilmetilo, furilo, furilmetilo, tienilo, tiazolilo, piperidinilo respectivamente dado el caso sustituido con flúor y/o cloro, o fenilo dado el caso sustituido con flúor, cloro, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, o junto con R¹⁷ representa uno de los restos -CH₂-O-CH₂-CH₂- y -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂- que dado el caso están sustituidos por metilo, etilo, furilo, fenilo, un anillo de benceno condensado o por dos sustituyentes que, conjuntamente con el átomo de C al que están unidos, forman un carbociclo de 5 o 6 miembros.
- 20 R¹⁹ representa preferiblemente hidrógeno, ciano, flúor, cloro, bromo, o representa metilo, etilo, n- o i-propilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo o fenilo respectivamente dado el caso sustituido con flúor, cloro y/o bromo.
- 25 R²⁰ representa preferiblemente hidrógeno, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo respectivamente dado el caso sustituido con hidroxilo, ciano, flúor, cloro, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi.
- R²¹ representa preferiblemente hidrógeno, ciano, flúor, cloro, bromo, o representa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo o fenilo respectivamente dado el caso sustituido con flúor, cloro y/o bromo.
- 30 X¹ representa preferiblemente nitro, ciano, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, difluorometilo, diclorometilo, trifluorometilo, triclorometilo, clorodifluorometilo, fluorodiclorometilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, difluorometoxi o trifluorometoxi.
- X² representa preferiblemente hidrógeno, nitro, ciano, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, difluorometilo, diclorometilo, trifluorometilo, triclorometilo, clorodifluorometilo, fluorodiclorometilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, difluorometoxi o trifluorometoxi.
- 35 X³ representa preferiblemente hidrógeno, nitro, ciano, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, difluorometilo, diclorometilo, trifluorometilo, triclorometilo, clorodifluorometilo, fluorodiclorometilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, difluorometoxi o trifluorometoxi.
- t representa preferiblemente los números 0, 1, 2, 3 o 4.
- 40 v representa preferiblemente los números 0, 1, 2, 3 o 4.
- R²² representa preferiblemente hidrógeno, metilo, etilo, n- o i-propilo.
- R²³ representa preferiblemente hidrógeno, metilo, etilo, n- o i-propilo.
- 45 R²⁴ representa preferiblemente hidrógeno, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, n-, i-, s- o t-butoxi, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, n-, i-, s- o t-butiltio, metilamino, etilamino, n- o i-propilamino, n-, i-, s- o t-butilamino, dimetilamino o dietilamino dado el caso sustituido con ciano, flúor, cloro, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, o respectivamente ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclopropiloxi, ciclobutiloxi, ciclopentiloxi, ciclohexiloxi, ciclopropiltio, ciclobutiltio, ciclopentiltio, ciclohexiltio, ciclopropilamino, ciclobutilamino, ciclopentilamino o ciclohexilamino respectivamente dado el caso sustituido con ciano, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n- o i-propilo.
- 50 R²⁵ representa preferiblemente hidrógeno, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i- o s-butilo respectivamente dado el caso sustituido con ciano, hidroxilo, flúor, cloro, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, propenilo, butenilo, propinilo o butinilo respectivamente dado el caso sustituido con ciano, flúor, cloro o bromo, o ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo respectivamente dado el caso sustituido con ciano, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n- o i-propilo.
- 55 R²⁶ representa preferiblemente hidrógeno, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i- o s-butilo respectivamente dado el caso sustituido con ciano, hidroxilo, flúor, cloro, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, propenilo, butenilo, propinilo o butinilo respectivamente dado el caso sustituido con ciano, flúor, cloro o bromo, o ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo dado el caso sustituido con ciano, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n- o i-propilo, o fenilo respectivamente dado el caso sustituido con nitro, ciano, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n- o i-

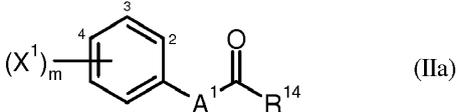
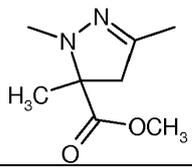
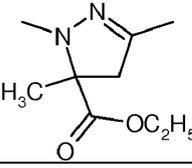
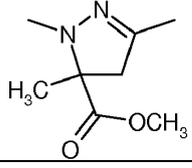
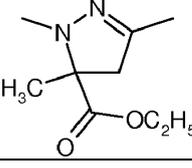
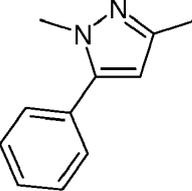
propilo, n-, i-, s- o t-butilo, trifluorometilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, difluorometoxi o trifluorometoxi, o junto con R²⁵ representa respectivamente butano-1,4-diilo (trimetileno), pentano-1,5-diilo, 1-oxa-butano-1,4-diilo o 3-oxa-pentano-1,5-diilo dado el caso sustituido con metilo o etilo.

5 X⁴ representa preferiblemente nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, formilo, sulfamoilo, hidroxilo, amino, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, trifluorometilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, difluorometoxi o trifluorometoxi.

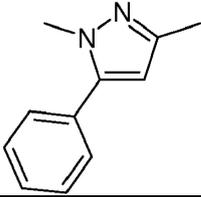
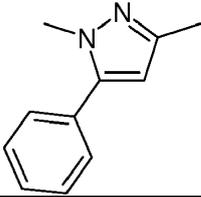
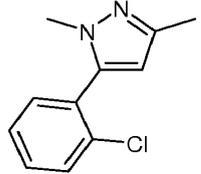
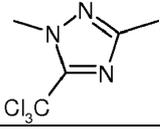
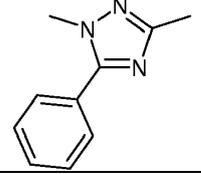
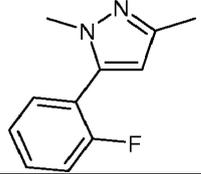
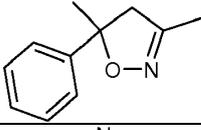
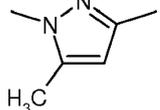
X⁵ representa preferiblemente nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, formilo, sulfamoilo, hidroxilo, amino, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, trifluorometilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, difluorometoxi o trifluorometoxi.

10 En la siguiente tabla se citan ejemplos de los compuestos de fórmula (IIa) muy especialmente preferidos como protectores de herbicidas según la invención.

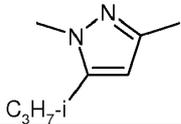
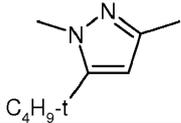
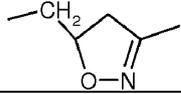
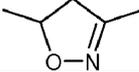
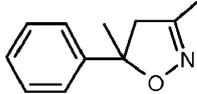
Tabla: Ejemplos de los compuestos de fórmula (IIa)

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

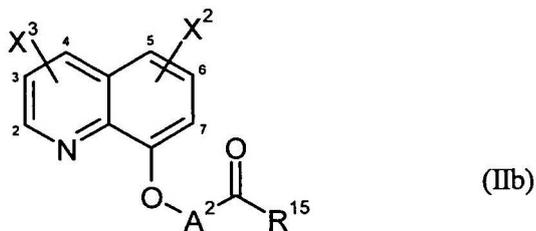
(continuación)

Ejemplo n.	(Posiciones) (X ¹) _m	A ¹	R ¹⁴
Ila-6	(2) Cl, (4) Cl		OCH ₃
Ila-7	(2) F		OCH ₃
Ila-8	(2) F		OCH ₃
Ila-9	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
Ila-10	(2) Cl, (4) CF ₃		OCH ₃
Ila-11	(2) Cl		OCH ₃
Ila-12	-		OC ₂ H ₅
Ha-13	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅

(continuación)

Ejemplo n.	(Posiciones) (X ¹) _m	A ¹	R ¹⁴
Ila-14	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
Ila-15	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
Ila-16	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
Ila-17	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
Ila-18	-		OH

En la siguiente tabla se citan ejemplos de los compuestos de fórmula (IIb) muy especialmente preferidos como protectores de herbicidas según la invención.

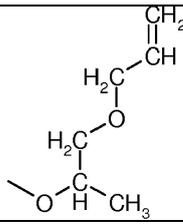
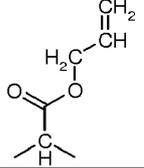
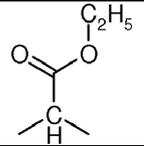
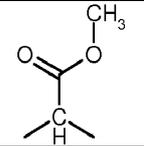


5

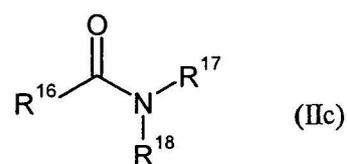
Tabla: Ejemplos de los compuestos de fórmula (IIb)

Ejemplo n°	(Posición) X ²	(Posición) X ³	A ²	R ¹⁵
IIb-1	(5) Cl	-	CH ₂	OH
IIb-2	(5) Cl	-	CH ₂	OCH ₃
IIb-3	(5) Cl	-	CH ₂	OC ₂ H ₅
IIb-4	(5) Cl	-	CH ₂	OC ₃ H _{7-n}
IIb-5	(5) Cl	-	CH ₂	OC ₃ H _{7-i}
IIb-6	(5) Cl	-	CH ₂	OC ₄ H _{9-n}
IIb-7	(5) Cl	-	CH ₂	OCH(CH ₃)C ₅ H _{11-n}
IIb-8	(5) Cl	(2) F	CH ₂	OH

(continuación)

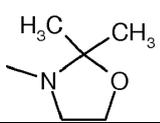
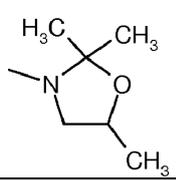
Ejemplo nº	(Posición) X ²	(Posición) X ³	A ²	R ¹⁵
IIb-9	(5) Cl	(2) Cl	CH ₂	OH
IIb-10	(5) Cl	-	CH ₂	OCH ₂ CH=CH ₂
IIb-11	(5) Cl	-	CH ₂	OC ₄ H ₉ -i
IIb-12	(5) Cl	-	CH ₂	
IIb-13	(5) Cl	-		OCH ₂ CH=CH ₂
IIb-14	(5) Cl	-		OC ₂ H ₅
IIb-15	(5) Cl	-		OCH ₃

En la siguiente tabla se citan ejemplos de los compuestos de fórmula (IIc) muy especialmente preferidos como protectores de herbicidas según la invención.

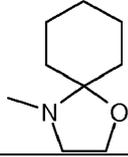
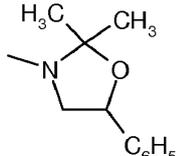
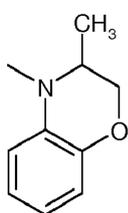
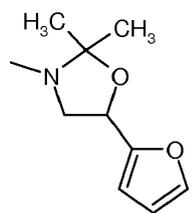


5

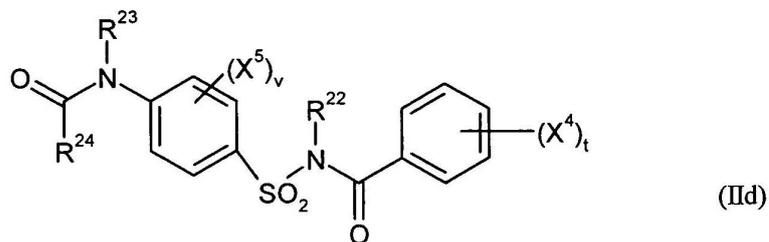
Tabla: Ejemplos de los compuestos de fórmula (IIc)

Exemplo n.	R ¹⁶	N(R ¹⁷ R ¹⁸)
IIc-1	CHCl ₂	N(CH ₂ CH=CH ₂) ₂
IIc-2	CHCl ₂	
IIc-3	CHCl ₂	

(continuación)

Exemplo n.	R ¹⁶	N(R ¹⁷ R ¹⁸)
IIc-4	CHCl ₂	
IIc-5	CHCl ₂	
IIc-6	CHCl ₂	
IIc-7	CHCl ₂	

En la siguiente tabla se citan ejemplos de los compuestos de fórmula (II d) muy especialmente preferidos como protectores de herbicidas según la invención.



5

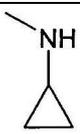
Tabla: Ejemplos de los compuestos de fórmula (II d)

Ejemplo nº	R ²²	R ²³	R ²⁴	(Posiciones) (X ⁴) _t	(Posiciones) (X ⁵) _v
II d-1	H	H	CH ₃	(2) OCH ₃	-
II d-2	H	H	C ₂ H ₅	(2) OCH ₃	-
II d-3	H	H	C ₃ H _{7-n}	(2) OCH ₃	-
II d-4	H	H	C ₃ H _{7-i}	(2) OCH ₃	-

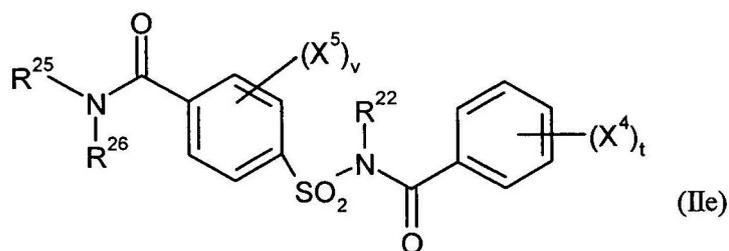
(continuación)

Ejemplo nº	R ²²	R ²³	R ²⁴	(Posiciones) (X ⁴) _t	(Posiciones) (X ⁵) _v
IId-5	H	H		(2) OCH ₃	-
IId-6	H	H	CH ₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IId-7	H	H	C ₂ H ₅	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IId-8	H	H	C ₃ H _{7-n}	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IId-9	H	H	C ₃ H _{7-i}	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IId-10	H	H		(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IId-11	H	H	OCH ₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IId-12	H	H	OC ₂ H ₅	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IId-13	H	H	OC ₃ H _{7-i}	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IId-14	H	H	SCH ₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IId-15	H	H	SC ₂ H ₅	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IId-16	H	H	SC ₃ H _{7-i}	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IId-17	H	H	NHCH ₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IId-18	H	H	NHC ₂ H ₅	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IId-19	H	H	NHC ₃ H _{7-i}	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-

(continuación)

Ejemplo nº	R ²²	R ²³	R ²⁴	(Posiciones) (X ⁴) _t	(Posiciones) (X ⁵) _v
IId-20	H	H		(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IId-21	H	H	NHCH ₃	(2) OCH ₃	-
IId-22	H	H	NHC ₃ H _{7-i}	(2) OCH ₃	-
IId-23	H	H	N(CH ₃) ₂	(2) OCH ₃	-
IId-24	H	H	N(CH ₃) ₂	(3) CH ₃ (4) CH ₃	-
IId-25	H	H	CH ₂ -O-CH ₃	(2) OCH ₃	-

En la siguiente tabla se citan ejemplos de los compuestos de fórmula (Ile) muy especialmente preferidos como protectores de herbicidas según la invención.



5

Tabla: Ejemplos de los compuestos de fórmula (Ile)

Ejemplo nº	R ²²	R ²⁵	R ²⁶	(Posiciones) (X ⁴) _t	(Posiciones) (X ⁵) _v
Ile-1	H	H	CH ₃	(2) OCH ₃	-
Ile-2	H	H	C ₂ H ₅	(2) OCH ₃	-
Ile-3	H	H	C ₃ H _{7-n}	(2) OCH ₃	-
Ile-4	H	H	C ₃ H _{7-i}	(2) OCH ₃	-
Ile-5	H	H		(2) OCH ₃	-
Ile-6	H	CH ₃	CH ₃	(2) OCH ₃	-
Ile-7	H	H	CH ₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
Ile-8	H	H	C ₂ H ₅	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-

(continuación)

Ejemplo nº	R ²²	R ²⁵	R ²⁶	(Posiciones) (X ⁴) _t	(Posiciones) (X ⁵) _v
Ile-9	H	H	C ₃ H _{7-n}	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
Ile-10	H	H	C ₃ H _{7-i}	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
Ile-11	H	H		(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
Ile-12	H	CH ₃	CH ₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-

5 Como compuesto que mejora la tolerancia por parte de las plantas de cultivo [componente (b')] son más preferidos cloquintocet-mexilo, fenclorazol-etilo, isoxadifen-etilo, mefenpir-dietilo, furilazol, fenclorim, cumiluron, dimron, dimepiperato y los compuestos Ile-5 y Ile-11, siendo de destacar especialmente cloquintocet-mexilo y mefenpir-dietilo, pero también isoxadifen-etilo.

Los compuestos de fórmula general (IIa) que van a usarse como protectores según la invención son conocidos y/o pueden prepararse según procedimientos por sí conocidos (véanse los documentos WO-A-91/07874, WO-A-95/07897).

10 Los compuestos de fórmula general (IIb) que van a usarse como protectores según la invención son conocidos y/o pueden prepararse según procedimientos por sí conocidos (véase el documento EP-A-191736).

Los compuestos de fórmula general (IIc) que van a usarse como protectores según la invención son conocidos y/o pueden prepararse según procedimientos por sí conocidos (véanse los documentos DE-A-2218097, DE-A-2350547).

15 Los compuestos de fórmula general (IId) que van a usarse como protectores según la invención son conocidos y/o pueden prepararse según procedimientos por sí conocidos (véase el documento DE-A19621522/US-A-6235680).

Los compuestos de fórmula general (IIe) que van a usarse como protectores según la invención son conocidos y/o pueden prepararse según procedimientos por sí conocidos (véase el documento WO-A-99/66795/US-A6251827).

En la siguiente tabla se citan ejemplos de las combinaciones selectivamente herbicidas según la invención de respectivamente un principio activo de fórmula (I) y respectivamente uno de los protectores anteriormente definidos.

20 **Tabla:** Ejemplos de las combinaciones según la invención

Principios activos de fórmula (I)	Protector
I-1-a	Cloquintocet-mexil
I-1-a	Fenclorazol-etil
I-1-a	Isoxadifen-etilo
I-1-a	Mefenpir-dietil
I-1-a	Furilazol
I-1-a	Fenclorim
I-1-a	Cumiluron
I-1-a	Daimuron /dimron
I-1-a	Dimepiperato
I-1-a	Ile-11
I-1-a	Ile-5

compuestos del grupo (b') anteriormente indicados sean adecuados para anular casi completamente la acción perjudicial de cetoenoles espirocíclicos sustituidos con bifenilo sobre las plantas de cultivo sin perjudicar a la vez de manera decisiva la eficacia herbicida frente a las malas hierbas.

5 A este respecto es de destacar la acción especialmente ventajosa de los componentes de combinación especiales y más preferidos del grupo (b'), especialmente en lo referente al cuidado de plantas de cereales, como por ejemplo, trigo, cebada y centeno, pero también maíz y arroz, como plantas de cultivo.

10 En la bibliografía ya se describió que puede aumentarse la acción de distintos principios activos mediante la adición de sales de amonio. Sin embargo, en este caso se trata de sales que actúan como detergentes (por ejemplo, el documento WO 95/017817) o sales con sustituyentes alquilo y/o arilo más largos que actúan de forma permeabilizadora o elevan la solubilidad del principio activo (por ejemplo, los documentos EP-A 0 453 086, EP-A 0 664 081, FR-A 2 600 494, US 4 844 734, US 5 462 912, US 5 538 937, US-A 03/0224939, US-A 05/0009880, US-A 05/0096386). Además, el estado de la técnica solo describe la acción de determinados principios activos y/o determinadas aplicaciones de los agentes correspondientes. En otros casos se trata de sales de ácidos sulfónicos en las que los propios ácidos actúan de forma paralizante sobre los insectos (documento US 2 842 476). Para los herbicidas glifosato, fosfinotricina y determinados cetoenoles cíclicos se describe un aumento de la acción, por ejemplo mediante sulfato de amonio (documentos US 6 645 914, EP-A2 0 036 106, WO 07/068427). En el documento WO 07/068428 se describe una acción correspondiente en insecticidas para determinados cetoenoles cíclicos.

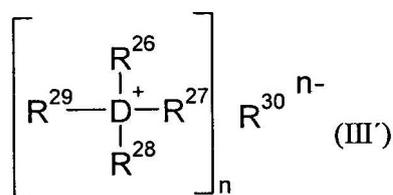
20 También se describe la utilización de sulfato de amonio como coadyuvante de formulación para determinados principios activos y aplicaciones (documento WO 92/16108), pero allí sirve para estabilizar la formulación, no para aumentar la acción.

25 Ahora se ha encontrado de manera absolutamente sorprendente que la acción de insecticidas y/o acaricidas y/o herbicidas de la clase de los cetoenoles espirocíclicos sustituidos con bifenilo de fórmula (I) también puede aumentarse claramente mediante la adición de sales de amonio o fosfonio a la disolución de aplicación o mediante la incorporación de estas sales en una formulación que contiene cetoenoles espirocíclicos sustituidos con bifenilo de fórmula (I). Por tanto, el objeto de la presente invención es el uso de sales de amonio o fosfonio para aumentar la acción de productos fitosanitarios que contienen cetoenoles espirocíclicos sustituidos con bifenilo de fórmula (I) insecticida y/o acaricidamente eficaces como principio activo. También son objeto de la invención agentes que contienen los cetoenoles espirocíclicos sustituidos con bifenilo de fórmula (I) herbicida y/o acaricida y/o insecticidamente eficaces y las sales de amonio o fosfonio que aumentan la acción, y concretamente tanto principios activos formulados como agentes listos para su uso (caldos de pulverización). Finalmente, además es objeto de la invención el uso de estos agentes para combatir insectos perjudiciales y/o ácaros tetraníquidos y/o el crecimiento de vegetación no deseada.

35 Los compuestos de fórmula (I) poseen una amplia acción insecticida y/o acaricida y/o herbicida, pero la acción y/o tolerancia por parte de las plantas deja en particular que desear. Sin embargo, estas propiedades pueden mejorarse total o parcialmente mediante la adición de sales de amonio o fosfonio.

Los principios activos pueden utilizarse en las composiciones según la invención en un amplio intervalo de concentración. La concentración de principios activos en la formulación asciende en este caso normalmente al 0,1 - 50% en peso.

40 Las sales de amonio y fosfonio, que según la invención aumentan la acción de los productos fitosanitarios que contienen el principio activo de la clase de los cetoenoles espirocíclicos sustituidos con bifenilo de fórmula (I), se definen por la fórmula (III')



en la que

45 D representa nitrógeno o fósforo,

D representa preferiblemente nitrógeno,

R²⁶, R²⁷, R²⁸ y R²⁹ representan, independientemente entre sí, hidrógeno o respectivamente alquilo C₁-C₈ dado el caso sustituido o alquilenos C₁-C₈ mono o poliinsaturado, dado el caso sustituido, en el que los sustituyentes pueden seleccionarse de halógeno, nitro y ciano,

50 R²⁶, R²⁷, R²⁸ y R²⁹ representan preferiblemente, independientemente entre sí, hidrógeno o respectivamente alquilo C₁-C₄ dado el caso sustituido, en el que los sustituyentes pueden seleccionarse de halógeno, nitro y ciano,

R²⁶, R²⁷, R²⁸ y R²⁹ representan con especial preferencia, independientemente entre sí, hidrógeno, metilo, etilo, n-

propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, s-butilo o t-butilo,

R²⁶, R²⁷, R²⁸ y R²⁹ representan de manera muy especialmente preferida hidrógeno,

n representa 1, 2, 3 o 4,

n representa preferiblemente 1 o 2,

5 R³⁰ representa un anión inorgánico u orgánico,

R³⁰ representa preferiblemente hidrogenocarbonato, tetraborato, fluoruro, bromuro, yoduro, cloruro, monohidrogenofosfato, dihidrogenofosfato, hidrogenosulfato, tartrato, sulfato, nitrato, tiosulfato, tiocianato, formiato, lactato, acetato, propionato, butirato, pentanoato u oxalato,

R³⁰ representa con especial preferencia lactato, sulfato, nitrato, tiosulfato, tiocianato, oxalato o formiato.

10 R³⁰ representa de manera muy especialmente preferida sulfato.

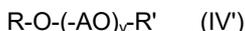
Las combinaciones destacadas según la invención de principio activo, sal y promotores de la penetración se citan en la siguiente tabla. "Promotores de la penetración según el ensayo" significa a este respecto que cada compuesto es adecuado, si el compuesto actúa en la prueba para la penetración de cutículas (Baur y col., 1997, *Pesticide Science* **51**, 131-152) como promotor de la penetración.

15 Las sales de amonio y fosfonio de fórmula (III') pueden utilizarse en un amplio intervalo de concentraciones para aumentar la acción de productos fitosanitarios que contienen cetoenoles cíclicos sustituidos con bifenilo de fórmula (I). En general, las sales de amonio o fosfonio se utilizan en el producto fitosanitario listo para su uso en una concentración de 0,5 a 80 mmol/l, preferiblemente 0,75 a 37,5 mmol/l, con especial preferencia 1,5 a 25 mmol/l. En el caso de un producto formulado, la concentración de sales amonio y/o fosfonio en la formulación se elige de tal manera que, después de la dilución de la formulación a la concentración de principio activo deseada, se encuentre en estos intervalos en general especificados, preferidos o especialmente preferidos. La concentración de sal en la formulación asciende en este caso normalmente al 1 - 50% en peso.

25 En una forma de realización preferida de la invención, a los productos fitosanitarios se les añade para aumentar la acción no solo una sal de amonio y/o fosfonio, sino adicionalmente un promotor de la penetración. Puede describirse como absolutamente sorprendente que incluso en estos casos pueda observarse un aumento de la acción que va más allá. Por tanto, también es objeto de la presente invención el uso de una combinación de promotor de la penetración y sales de amonio y/o fosfonio para aumentar la acción de productos fitosanitarios que contienen cetoenoles cíclicos sustituidos con bifenilo de fórmula (I) insecticidamente eficaces como principio activo. También son objeto de la invención agentes que contienen cetoenoles cíclicos sustituidos con bifenilo de fórmula (I) herbicida y/o acaricida y/o insecticidamente eficaces, promotores de la penetración y sales de amonio y/o fosfonio, y concretamente tanto principios activos formulados como agentes listos para su uso (caldos de pulverización). Finalmente, además es objeto de la invención el uso de estos agentes para combatir insectos perjudiciales y/o ácaros tetraníquidos.

35 Como promotores de la penetración se consideran en el presente contexto todas aquellas sustancias que normalmente se utilizan para mejorar la penetración de principios activos agroquímicos en las plantas. Los promotores de la penetración se definen en este contexto por el hecho de que penetran en la cutícula de las plantas a partir del caldo de pulverización acuoso y/o de la capa de pulverización y por el hecho de pueden aumentar la movilidad de sustancias (movilidad) de los principios activos en la cutícula. Los procedimientos descritos en la bibliografía (Baur y col., 1997, *Pesticide Science* **51**, 131-152) pueden utilizarse para determinar esta propiedad.

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



en la que

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

Un grupo preferido de promotores de la penetración son alcoxilatos de alcohol de fórmula



en la que

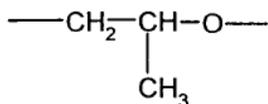
55 R tiene el significado especificado anteriormente,
 R' tiene el significado especificado anteriormente,
 EO representa -CH₂-CH₂-O- y
 n representa números de 2 a 20.

Otro grupo preferido de promotores de la penetración son alcoxilatos de alcohol de fórmula



en la que

- 5 R tiene el significado especificado anteriormente,
 R' tiene el significado especificado anteriormente,
 EO representa -CH₂-CH₂-O-,



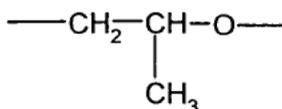
- PO representa
 p representa números de 1 a 10 y
 q representa números de 1 a 10.

Otro grupo preferido de promotores de la penetración son alcoxilatos de alcohol de fórmula



en la que

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

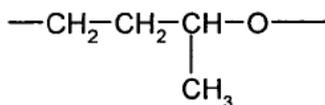


- 15 PO representa
 r representa números de 1 a 10 y
 s representa números de 1 a 10.

Otro grupo preferido de promotores de la penetración son alcoxilatos de alcohol de fórmula



- 20 en la que
 R y R' tienen los significados especificados anteriormente,
 EO representa -CH₂-CH₂-O-,

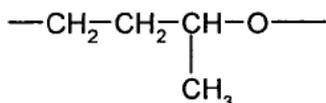


- 25 BO representa
 p representa números de 1 a 10 y
 q representa números de 1 a 10.

Otro grupo preferido de promotores de la penetración son alcoxilatos de alcohol de fórmula

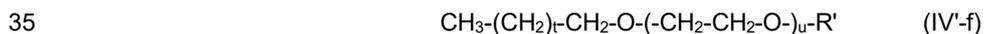


en la que
 R y R' tienen los significados especificados anteriormente,



- 30 BO representa
 EO representa -CH₂-CH₂-O-,
 r representa números de 1 a 10 y
 s representa números de 1 a 10.

Otro grupo preferido de promotores de la penetración son alcoxilatos de alcohol de fórmula



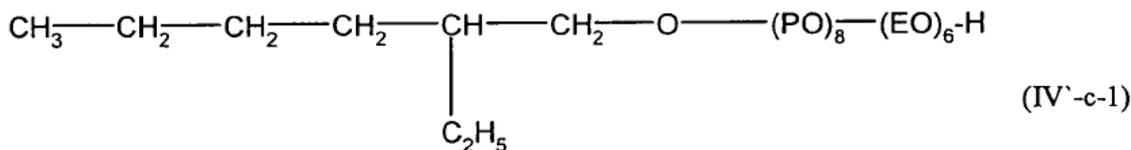
en la que

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

En las fórmulas especificadas anteriormente

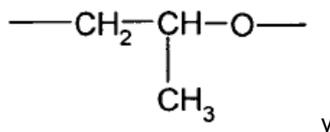
- 5 R representa preferiblemente butilo, i-butilo, n-pentilo, i-pentilo, neopentilo, n-hexilo, i-hexilo, n-octilo, i-octilo, 2-etil-hexilo, nonilo, i-nonilo, decilo, n-dodecilo, i-dodecilo, laurilo, miristilo, i-tridecilo, trimetil-nonilo, palmitilo, estearilo o eicosilo.

Como ejemplo de un alcoxilato de alcohol de fórmula (IV'-c) es de mencionar alcoxilato de 2-etil-hexilo de fórmula



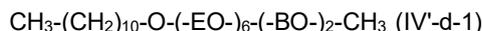
- 10 en la que

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



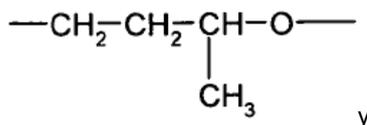
los números 8 y 6 representan valores promedio.

- 15 Como ejemplo de un alcoxilato de alcohol de fórmula (IV'-d) es de mencionar la fórmula



en la que

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



- 20

los números 10, 6 y 2 representan valores promedio.

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

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

- 25 De manera muy especialmente preferida es de mencionar el alcoxilato de alcohol de fórmula (IV'-f-1)



en la que

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

- 30 Los alcoxilatos de alcohol se definen generalmente mediante las fórmulas anteriores. En el caso de estas sustancias se trata de mezclas de sustancias del tipo especificado con diferentes longitudes de cadena. Por este motivo, para los índices se calculan valores promedio, que también pueden diferir de números enteros.

- 35 Los alcoxilatos de alcohol de las fórmulas especificadas son conocidos y pueden obtenerse en parte comercialmente o pueden prepararse según procedimientos conocidos (véanse los documentos WO 98/35 553, WO 00/35 278 y EP-A 0 681 865).

Como promotores de la penetración también se consideran, por ejemplo, sustancias que requieren la disponibilidad de los compuestos de fórmula (I) en la capa de pulverización. A éstas pertenecen, por ejemplo, aceites minerales o vegetales. Como aceites se consideran todos los aceites minerales y vegetales, dado el caso modificados, que normalmente pueden utilizarse en agentes agroquímicos. A modo de ejemplo son de mencionar aceite de girasol,

aceite de colza, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de nabina, aceite de germen de maíz, aceite de semilla de algodón y aceite de soja o los ésteres de los aceites mencionados. Se prefieren aceite de colza, aceite de girasol y sus ésteres metílicos o etílicos.

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

Los productos fitosanitarios según la invención también pueden contener otros componentes, por ejemplo tensioactivos o coadyuvantes de dispersión o emulgentes.

10 Como tensioactivos no iónicos o coadyuvantes de dispersión se consideran todas las sustancias de este tipo que normalmente pueden utilizarse en agentes agroquímicos. Preferiblemente son de mencionar copolímeros de bloque de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno), éteres polietilenglicólicos de alcoholes lineales, productos de reacción de ácidos grasos con óxido de etileno y/u óxido de propileno, además de poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona, polímeros mixtos de poli(alcohol vinílico) y polivinilpirrolidona, así como copolímeros de ácido
15 (met)acrílico y ésteres de ácido (met)acrílico, además de etoxilatos de alquilo y etoxilatos de alquilarilo, que dado el caso puede estar fosfatados y dado el caso neutralizados con bases, siendo de mencionar a modo de ejemplo etoxilatos de sorbitol, así como derivados de polioxialquilenammina.

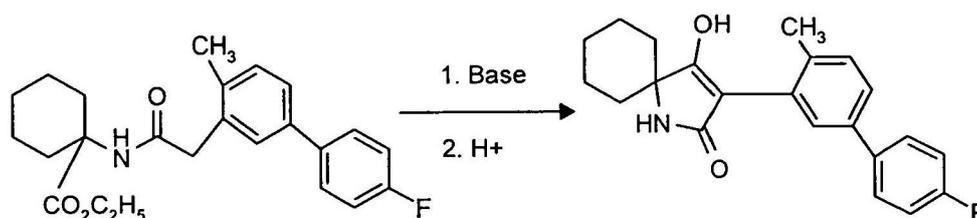
20 Como tensioactivos aniónicos se consideran todas las sustancias de este tipo que normalmente pueden utilizarse en agentes agroquímicos. Se prefieren sales de metales alcalinos y metales alcalinotérreos de ácidos alquilsulfónicos o ácidos alquilarilsulfónicos.

Otro grupo preferido de tensioactivos aniónicos o coadyuvantes de dispersión son las sales de ácidos poliestirensulfónicos, sales de ácidos polivinilsulfónicos, sales de productos de condensación de ácido naftalensulfónico-formaldehído, sales de productos de condensación de ácido naftalensulfónico, ácido fenolsulfónico y formaldehído, así como sales de ácido lignosulfónico, poco solubles en aceite vegetal.

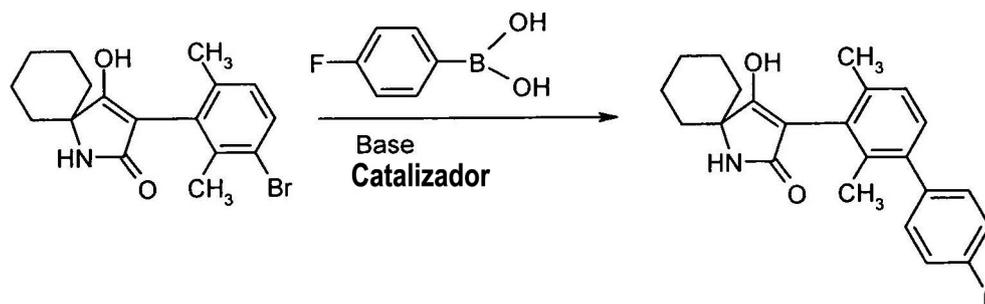
25 Como aditivos que pueden estar contenidos en las formulaciones según la invención se consideran emulgentes, agentes antiespumantes, conservantes, antioxidantes, colorantes y cargas inertes.

30 Los emulgentes preferidos son nonilfenoles etoxilados, productos de reacción de alquilfenoles con óxido de etileno y/u óxido de propileno, arilalquilfenoles etoxilados, además de arilalquilfenoles etoxilados y propoxilados, así como etoxilatos o etoxipropoxilatos de arilalquilo sulfatados o fosfatados, siendo de mencionar a modo de ejemplo los derivados de sorbitán, como ésteres de ácidos grasos de poli(óxido de etileno)-sorbitán y ésteres de ácidos grasos de sorbitán.

Si según el procedimiento (A) se utiliza éster etílico de ácido N-[6-metil-3(4-fluoro-fenil)-fenilacetil]-1-aminociclohexanocarboxílico como sustancia de partida, entonces el desarrollo del procedimiento según la invención se describe mediante el siguiente esquema de reacción:

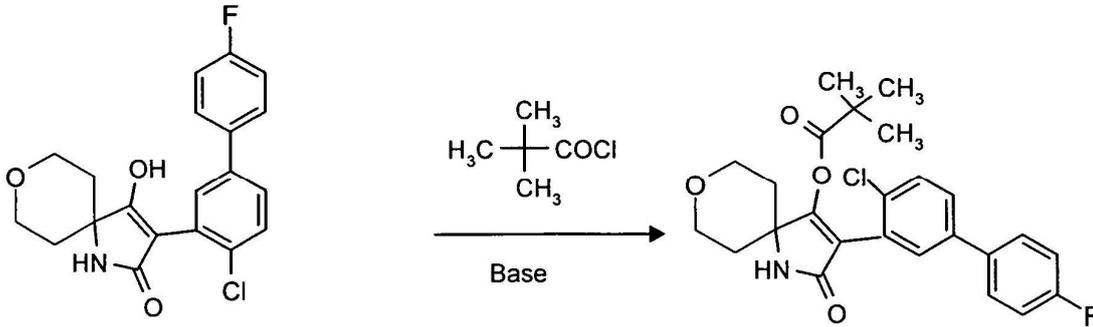


35 Si según el procedimiento (C) se utiliza 3-[(2,6-dimetil-3-bromo)-fenil]-4,4-(pentametileno)pirrolidin-2,4-diona y ácido 4-fluorofenilborónico como productos de partida, entonces el desarrollo de la reacción se describe mediante el siguiente esquema:

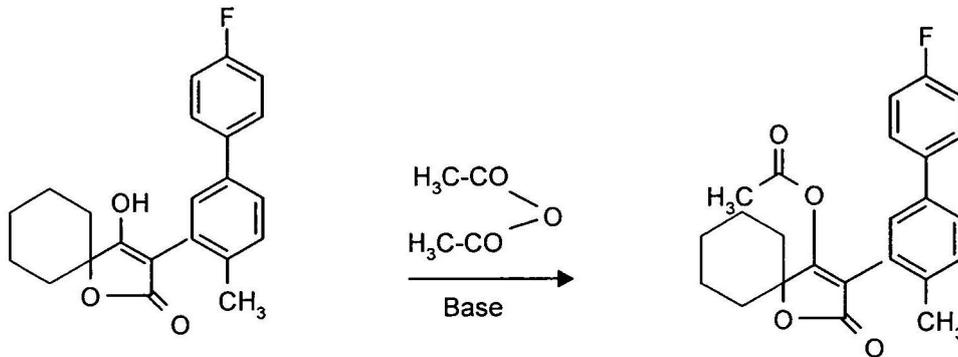


40 Si según el procedimiento (D α) se utiliza 9-[(2-cloro-5-(4-fluoro-fenil))-fenil]-4-oxa-7-azabicyclo[5.4.0]decano-8,10-diona y cloruro de pivaloilo como sustancias de partida, entonces el desarrollo del procedimiento según la invención

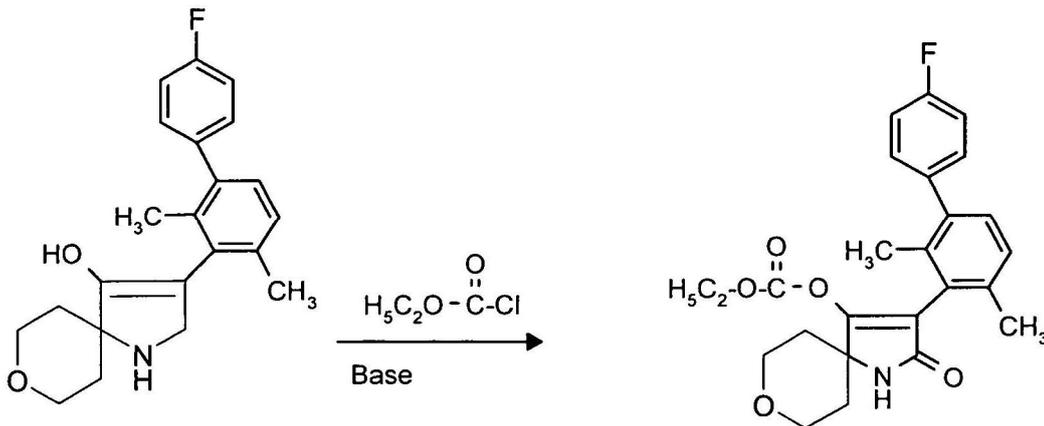
se describe mediante el siguiente esquema de reacción:



5 Si según el procedimiento (D) (variante β) se utiliza 3-[(6-metil-3-(4-fluoro-fenil))-fenil]-4-hidroxi-5,5-pentameten- Δ^3 -dihidrofuran-2-ona y anhídrido acético como compuestos de partida, entonces el desarrollo del procedimiento según la invención se describe mediante el siguiente esquema de reacción:

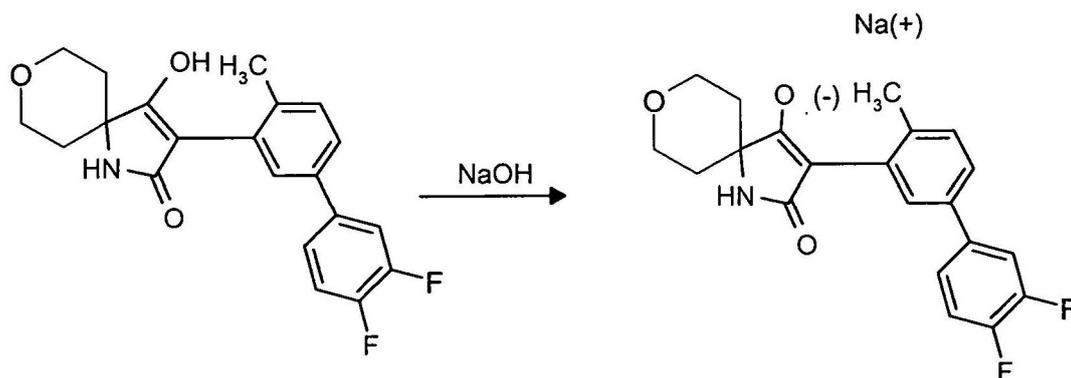


Si según el procedimiento (E) se utiliza 9-[2,6-dimetil-3-(4-fluoro)fenil]-fenil]-4-oxa-7-azabicyclo-[5.4.0]-decano-8,10-diona y éster etílico de ácido clorofórmico como compuestos de partida, entonces el desarrollo del procedimiento según la invención se describe mediante el siguiente esquema de reacción:

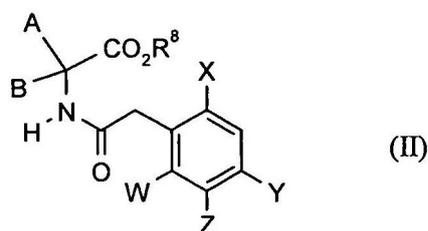


10

Si según el procedimiento (I) se utiliza 9-[2-metil-5-(3,4-difluoro-fenil)-fenil]-4-oxa-7-aza-biciclo[5.4.0]-decano-8,10-diona y NaOH como componentes, entonces el desarrollo del procedimiento según la invención se describe mediante el siguiente esquema de reacción:



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



en la que

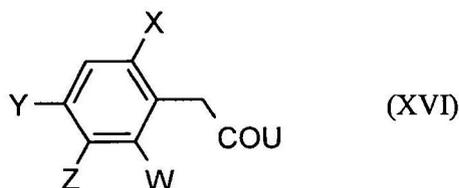
- 5 A, B, W, X, Y, Z y R⁸ tienen los significados especificados anteriormente, son nuevos.

Los ésteres de acilaminoácido de fórmula (II) se obtienen, por ejemplo, acilando derivados de aminoácido de fórmula (XV)



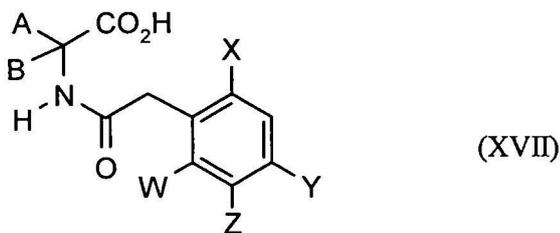
10 en la que

- A, B y R⁸ tienen los significados especificados anteriormente, con derivados de ácido fenilacético sustituidos de fórmula (XVI)



en la que

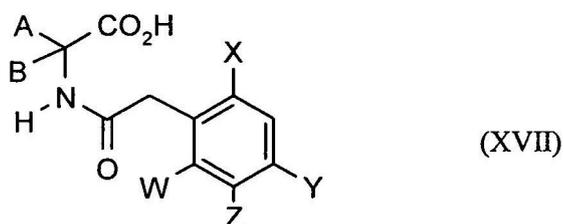
- 15 W, X, Y y Z tienen los significados especificados anteriormente y U representa un grupo de partida introducido por reactivos de activación de ácidos carboxílicos como carbonildiimidazol, carbonildiimidaz (como por ejemplo dicitclohexilcarbodiimida), reactivos de fosforilación (como por ejemplo POCl₃, BOP-Cl), agentes de halogenación, como por ejemplo cloruro de tionilo, cloruro de oxalilo, fosgeno o éster de ácido clorofórmico,
- 20 (Chem. Reviews 52, 237-416 (1953); Bhattacharya, Indian J. Chem. 6, 341-5, 1968) o esterificando acilaminoácidos de fórmula (XVII)



en la que

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

Los compuestos de fórmula (XVII)



5

en la que

A, B, W, X, Y y Z tienen los significados especificados anteriormente,
son nuevos.

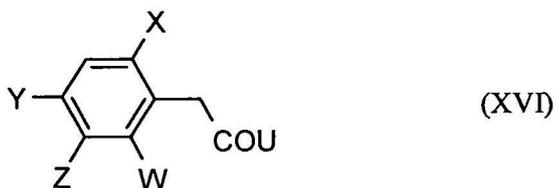
Los compuestos de fórmula (XVII) se obtienen acilando aminoácidos de fórmula (XVIII)



10

en la que

A y B tienen los significados especificados anteriormente,
con halogenuros de ácido fenilacético sustituidos de fórmula (XVI)



15

en la que

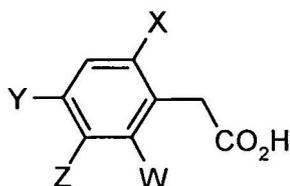
U, W, X, Y y Z tienen los significados especificados anteriormente,

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

20

Los compuestos de fórmula (XVI) son nuevos. Pueden sintetizarse según procedimientos conocidos en principio (véase, por ejemplo, H. Henecka, Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, tomo 8, pág. 467-469 (1952) o según las solicitudes de patente citadas al principio).

Los compuestos de fórmula (XVI) se obtienen, por ejemplo, haciendo reaccionar ácidos fenilacéticos sustituidos de fórmula (XIX)



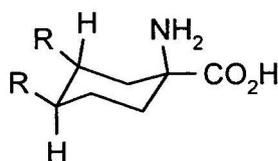
en la que

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

5 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) o reactivos de fosforilación (por ejemplo, POCl₃, BOP-Cl), dado el caso en presencia de un diluyente (por ejemplo, hidrocarburos alifáticos o aromáticos dado el caso clorados como tolueno o cloruro de metileno) a temperaturas de -20°C a 150°C, preferiblemente de -10°C a 100°C.

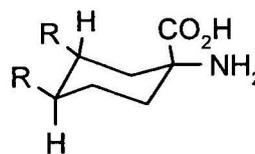
10 Los compuestos de fórmula (XV) y (XVIII) son conocidos en parte de las solicitudes de patente citadas al principio y/o pueden sintetizarse según procedimientos conocidos (véase, por ejemplo, Compagnon, Miocque Ann. Chim. (Paris) [14] 5, pág. 11- 22, 23-27 (1970)).

15 Los ácidos aminocarboxílicos cíclicos sustituidos de fórmula (XVIIIa), en la que A y B forman un anillo, pueden obtenerse en general según la síntesis de Bucherer-Bergs o según la síntesis de Strecker y en este caso se producen respectivamente en las diferentes formas isoméricas. Así, bajo las condiciones de la síntesis de Bucherer-Bergs se obtienen predominantemente los isómeros (a continuación se denominan β para simplificar) en los que los restos R y el grupo carboxilo están ecuatoriales, mientras que según las condiciones de la síntesis de Strecker se producen predominantemente los isómeros (a continuación se denominan α para simplificar) en los que el grupo amino y los restos R están ecuatoriales.



Síntesis de Bucherer-Bergs

(Isómero β)

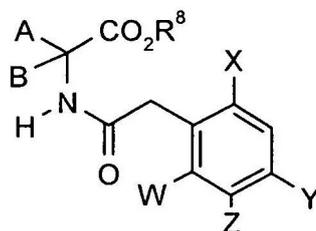


Síntesis de Strecker

(Isómero α)

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

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



en la que

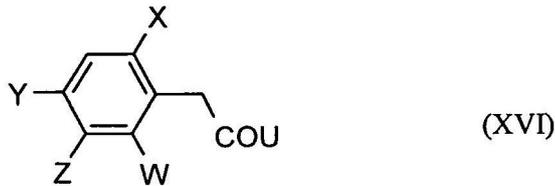
A, B, W, X, Y, Z y R⁸ tienen los significados especificados anteriormente,

pueden prepararse haciendo reaccionar aminonitrilos de fórmula (XX)



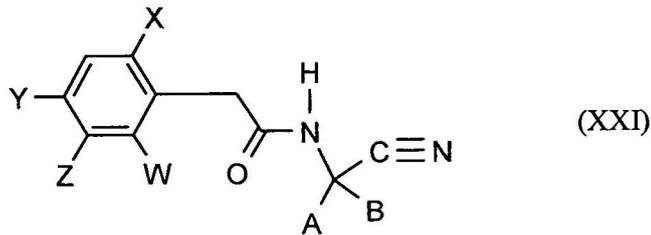
en la que

A y B tienen los significados especificados anteriormente, con halogenuros de ácido fenilacético sustituidos de fórmula (XVI)



5

en la que W, X, Y y Z tienen los significados especificados anteriormente, para dar compuestos de fórmula (XXI)



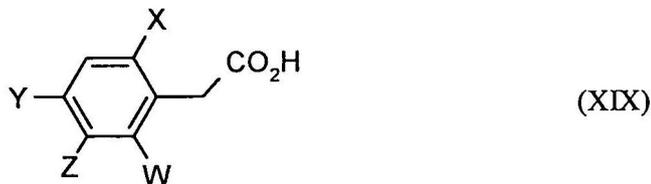
10 en la que

A, B, W, X, Y y Z tienen los significados especificados anteriormente, y éstos se someten a continuación a un alcoholisis ácida (documento EP-A-595130).

Los compuestos de fórmula (XXI) también son nuevos.

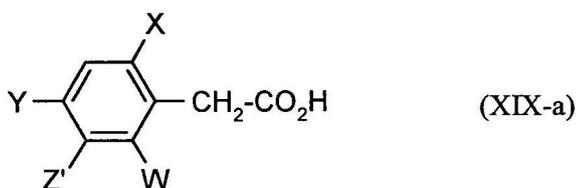
15 Los compuestos de fórmula (XIX) son conocidos en parte por el documento WO 2005/016873 o pueden prepararse según los procedimientos allí descritos.

Por ejemplo, se obtienen los compuestos de fórmula (XIX)



en la que W, X, Y y Z tienen los significados especificados anteriormente,

20 α) haciendo reaccionar compuestos de fórmula (XIX-a)



en la que

X y Y tienen el significado especificado anteriormente,

Z' representa cloro, bromo o yodo, preferiblemente representa bromo,

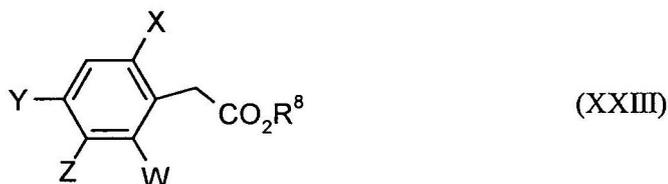
5 con ácidos borónicos o derivados de ácido borónico de fórmula (IV)



en la que

Z y R⁹ tienen el significado especificado anteriormente,

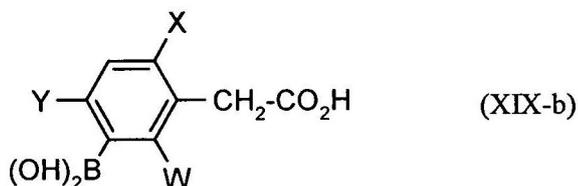
10 en presencia de un disolvente, de una base y de un catalizador (preferiblemente de una sal de paladio o complejo de paladio, como por ejemplo, tetrakis(trifenilfosfina)paladio) o β) saponificando ésteres de ácido fenilacético de fórmula (XXIII)



en la que

W, X, Y, Z y R⁸ tienen el significado especificado anteriormente,

15 en presencia de ácidos o bases, en presencia de un disolvente bajo condiciones estándar conocidas o γ) haciendo reaccionar ácidos fenilacéticos de fórmula (XIX-b)



en la que

20 W, X y Z tienen el significado especificado anteriormente, con compuestos halogenados de fórmula (XXIV),



en la que

Z tiene el significado especificado anteriormente y

Hal representa cloro, bromo o yodo, preferiblemente representa bromo y yodo,

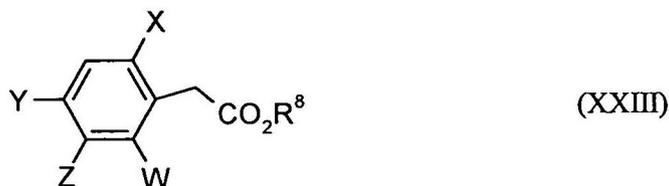
25 en presencia de un disolvente, de una base y de un catalizador (preferiblemente de una sal de paladio o de uno de los complejos de paladio anteriormente mencionados).

Los compuestos de fórmulas (IV) y (XXIV) son conocidos en parte, pueden comprarse en parte o pueden prepararse según procedimientos conocidos en principio. Los ácidos fenilacéticos de fórmula (XIX-a) se conocen en parte por los documentos WO 97/01 535, WO 97/36 868 y WO 98/05 638 o pueden prepararse según los procedimientos allí

descritos. Los compuestos de fórmula (XIX-b) se conocen en parte por el documento WO 05/016873 o pueden prepararse según los procedimientos allí descritos.

Los compuestos de fórmula (XXIII) son conocidos en parte por el documento WO 2005/016873 o pueden prepararse según los procedimientos allí descritos.

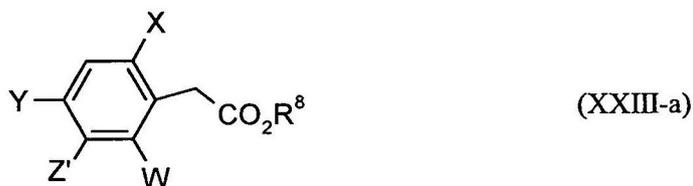
5 Los compuestos de fórmula (XXIII)



en la que

W, X, Y, Z y R⁸ tienen el significado especificado anteriormente,

10 se obtienen, por ejemplo, haciendo reaccionar ésteres de ácido fenilacético de fórmula (XXIII-a)



en la que

R⁸, W, X, Y y Z' tienen el significado especificado anteriormente, con ácidos borónicos o derivados de ácido borónico de fórmula (IV)



15 en la que
Z y R⁹ tienen el significado especificado anteriormente,
en presencia de un disolvente, de una base y de un catalizador (preferiblemente de una sal de paladio o de uno de los complejos de paladio anteriormente mencionados).

20 Los ésteres de ácido fenilacético de fórmula (XXIII-a) se conocen en parte por las solicitudes WO 97/01535, WO 97/36868 y WO 98/0563 o pueden prepararse según los procedimientos allí descritos.

25 Los compuestos necesarios en el procedimiento (C) anterior como sustancias de partida de fórmulas (I-1'-a), (I-1'-b), (I-1'-c), (I-1'-f) en las que A, B, W, X y Y tienen el significado especificado anteriormente y Z' representa cloro, bromo o yodo, preferiblemente representa bromo, son conocidos en parte (documentos WO 96/35 664, WO 97/02 243 y WO 98/05 638) o pueden prepararse según los procedimientos allí descritos.

Los ácidos borónicos y derivados de ácido borónico de fórmula (IV)



en la que

Z y R⁹ tienen el significado especificado anteriormente,

30 pueden comprarse en parte o pueden prepararse de una manera sencilla según procedimientos generalmente conocidos.

Los halogenuros de ácido de fórmula (V), anhídridos de ácido carboxílico de fórmula (VI), ésteres de ácido clorofórmico de fórmula (VII) e hidróxidos metálicos, alcóxidos metálicos o aminas de fórmula (XI) y (XII) necesarios para la realización de los procedimientos (D), (E), (I) según la invención, además de como sustancias de partida, son compuestos generalmente conocidos de la química orgánica o inorgánica.

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

10 Como diluyentes pueden utilizarse en el procedimiento (A) según la invención todos los disolventes orgánicos inertes. Preferiblemente pueden usarse hidrocarburos como tolueno y xileno, además de éteres como éter dibutílico, tetrahidrofurano, dioxano, éter dimetílico de glicol y éter dimetílico de diglicol, además de disolventes polares como dimetilsulfóxido, sulfolano, dimetilformamida y N-metil-pirrolidona, así como alcoholes como metanol, etanol, propanol, iso-propanol, butanol, iso-butanol y terc-butanol.

15 Como bases (agentes de desprotonación), en la realización del procedimiento (A) según la invención pueden utilizarse todos los aceptores de protones habituales. Preferiblemente pueden usarse óxidos, hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos como hidróxido sódico, hidróxido de potasio, óxido de magnesio, óxido de calcio, carbonato de sodio, carbonato de potasio y carbonato cálcico, que también pueden utilizarse en presencia de catalizadores de transferencia de fases 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 metales alcalinos como sodio o potasio. Además, pueden utilizarse amidas e hidruros de metales alcalinos y metales alcalinotérreos como amida de sodio, hidruro de sodio e hidruro de calcio, y además también alcoholatos de metales alcalinos como metilato de sodio, etilato de sodio y terc-butilato de potasio.

Las temperaturas de reacción pueden variar durante la realización del procedimiento (A) según la invención dentro de un mayor intervalo. En general se trabaja a temperaturas entre 0°C y 250°C, preferiblemente entre 50°C y 150°C.

El procedimiento (A) según la invención se realiza en general a presión normal.

- 25 En la realización del procedimiento (A) según la invención, los componentes de reacción de fórmula (II) y las bases desprotonantes se utilizan en general en cantidades aproximadamente dobles a las equimolares. Sin embargo, también es posible usar el uno o el otro componente en un exceso mayor (hasta 3 moles).

30 Para la realización del procedimiento (C) según la invención son adecuados complejos de paladio (0) como catalizador. Preferiblemente, por ejemplo, tetrakis-(trifenilfosfina)paladio. Dado el caso también pueden utilizarse sales de paladio (II), por ejemplo PdCl₂, Pd(NO₃)₂.

35 Como aceptores de ácido para la realización del procedimiento (C) según la invención se consideran bases inorgánicas u orgánicas. A éstas pertenecen preferiblemente hidróxidos, acetatos, carbonatos o hidrogenocarbonatos de metales alcalinotérreos o metales alcalinos, como por ejemplo hidróxido de sodio, potasio, bario o amonio, acetato de sodio, potasio, calcio o amonio, carbonato de sodio, potasio o amonio, hidrogenocarbonato de sodio o potasio, fluoruros alcalinos, como por ejemplo fluoruro de cesio, así como aminas terciarias como trimetilamina, trietilamina, tributilamina, N,N-dimetilanilina, N,N-dimetilbencilamina, piridina, N-metilpiperidina, N-metilmorfolina, N,N-dimetilaminopiridina, diazabiciclooctano (DABCO), diazabiciclononeno (DBN) o diazabiciclundeceno (DBU).

40 Como diluyentes para la realización del procedimiento (C) según la invención se consideran agua, disolventes orgánicos y cualquier mezcla de los mismos. A modo de ejemplo son de mencionar: hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, como por ejemplo éter de petróleo, hexano, heptano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno, xileno o decalina; hidrocarburos halogenados como por ejemplo clorobenceno, diclorobenceno, cloruro de metileno, cloroformo, tetraclorometano, dicloroetano, tricloroetano o tetracloroetileno; éteres como éter dietílico, diisopropílico, metil-t-butílico, metil-t-amílico, dioxano, tetrahidrofurano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano, éter dimetílico de dietilenglicol o anisol; alcoholes como metanol, etanol, n- o i-propanol, n-, iso-, sec- o terc-butanol, etanodiol, propano-1,2-diol, etoxietanol, metoxietanol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol; agua.

La temperatura de reacción puede variar en el procedimiento (C) según la invención dentro de un mayor intervalo. En general se trabaja a temperaturas entre 0°C y +140°C, preferiblemente entre 50°C y +100°C.

- 50 En la realización del procedimiento (C) según la invención se utilizan los derivados de ácido(s) borónico(s) de fórmula (IV) en la que Z tiene el significado especificado anteriormente, y los compuestos de fórmulas (I-1'-a) en las que A, B, W, X, Y y Z' tienen el significado especificado anteriormente, en la relación molar 1:1 a 3:1, preferiblemente 1:1 a 2:1. De catalizador se utiliza en general 0,005 a 0,5 mol, preferiblemente 0,01 mol a 0,1 mol por mol de los compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-8-a). La base se utiliza en general en exceso.

- 55 El procedimiento (D-α) se caracteriza porque compuestos de fórmula (I-1-a) se hacen reaccionar respectivamente con halogenuros de ácido carboxílico de fórmula (V), dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aceptor de ácidos.

60 Como diluyentes pueden utilizarse en el procedimiento (D-α) según la invención todos los disolventes inertes frente a los halogenuros de ácido. Preferiblemente pueden usarse hidrocarburos como bencina, benceno, tolueno, xileno y tetralina, además de hidrocarburos halogenados como cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno y o-diclorobenceno, además de cetonas como acetona y metilisopropilcetona, además de éteres como éter dietílico, tetrahidrofurano y dioxano, además de ésteres de ácido carboxílico como acetato de etilo, y también disolventes fuertemente polares como dimetilsulfóxido y sulfolano. Si lo permite la estabilidad a la hidrólisis del halogenuro de ácido, la reacción también puede realizarse en presencia de agua.

- 5 Como aceptores de ácido se consideran en la reacción según el procedimiento (D- α) según la invención todos los aceptores de ácido habituales. Preferiblemente pueden usarse aminas terciarias como trietilamina, piridina, diazabicyclooctano (DABCO), diazabicycloundeceno (DBU), diazabicyclononeno (DBN), base de Hünig y N,N-dimetil-anilina, además de óxidos de metales alcalinotérreos como óxido de magnesio y calcio, además de carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos como carbonato de sodio, carbonato de potasio y carbonato cálcico, así como hidróxidos alcalinos como hidróxido sódico e hidróxido de potasio.
- Las temperaturas de reacción pueden variar en el procedimiento (D- α) según la invención dentro de un amplio intervalo. En general se trabaja a temperaturas entre -20°C y +150°C, preferiblemente entre 0°C y 100°C.
- 10 En la realización del procedimiento (D- α) según la invención, las sustancias de partida de fórmula (I-1-a) y el halogenuro de ácido carboxílico de fórmula (V) se usan en general respectivamente en cantidades aproximadamente equivalentes. Sin embargo, también es posible utilizar el halogenuro de ácido carboxílico en un exceso mayor (hasta 5 moles). El procesamiento se realiza según procedimientos habituales.
- El procedimiento (D- β) se caracteriza porque compuestos de fórmula (I-1-a) se hacen reaccionar con anhídridos de ácido carboxílico de fórmula (VI), dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aceptor de ácidos.
- 15 Como diluyentes pueden usarse en el procedimiento (D- β) según la invención preferiblemente aquellos diluyentes que también se consideran preferiblemente en el uso de halogenuros de ácido. Por lo demás, un anhídrido de ácido carboxílico utilizado en exceso también puede hacer al mismo tiempo de diluyente.
- Como aceptores de ácido dado el caso añadidos, en el procedimiento (D- β) se consideran preferiblemente aquellos aceptores de ácido que también se consideran preferiblemente en el uso de halogenuros de ácido.
- 20 Las temperaturas de reacción pueden variar en el procedimiento (D- β) según la invención dentro de un mayor intervalo. En general se trabaja a temperaturas entre -20°C y +150°C, preferiblemente entre 0°C y 100°C.
- En la realización del procedimiento (D- β) según la invención, las sustancias de partida de fórmula (I-1-a) y el anhídrido de ácido carboxílico de fórmula (VI) se usan en general en respectivamente cantidades aproximadamente equivalentes. Sin embargo, también es posible utilizar el anhídrido de ácido carboxílico en un exceso mayor (hasta 5 moles). El procesamiento se realiza según procedimientos habituales.
- 25 En general se procede de manera que el diluyente y el anhídrido de ácido carboxílico presente en exceso, así como el ácido carboxílico formado, se eliminan mediante destilación o mediante lavado con un disolvente orgánico o con agua.
- 30 El procedimiento (E) se caracteriza porque compuestos de fórmula (I-1-a) se hacen reaccionar respectivamente con ésteres de ácido clorofórmico de fórmula (VII), dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aceptor de ácidos.
- Como aceptores de ácido, en la reacción según el procedimiento (E) según la invención se consideran todos los aceptores de ácido habituales. Preferiblemente pueden usarse aminas terciarias como trietilamina, piridina, DABCO, DBU, DBA, base de Hünig y N,N-dimetil-anilina, además de óxidos de metales alcalinotérreos como óxido de magnesio y calcio, además de carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos como carbonato de sodio, carbonato de potasio y carbonato cálcico, así como hidróxidos alcalinos como hidróxido sódico e hidróxido de potasio.
- 35 Como diluyentes pueden utilizarse en el procedimiento (E) según la invención todos los disolventes inertes frente a los ésteres de ácido clorofórmico o tioésteres de ácido clorofórmico. Preferiblemente pueden usarse hidrocarburos como bencina, benceno, tolueno, xileno y tetralina, además de hidrocarburos halogenados como cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno y o-diclorobenceno, además de cetonas como acetona y metilisopropilcetona, además de éteres como éter dietílico, tetrahidrofurano y dioxano, además de ésteres de ácido carboxílico como acetato de etilo, y también disolventes fuertemente polares como dimetilsulfóxido y sulfolano.
- 40 Las temperaturas de reacción pueden variar en la realización del procedimiento (E) según la invención dentro de un mayor intervalo. Se trabaja en presencia de un diluyente y de un aceptor de ácidos, por lo que las temperaturas de reacción se encuentran en general entre -20°C y +100°C, preferiblemente entre 0°C y 50°C.
- El procedimiento (E) según la invención se realiza en general a presión normal.
- 45 En la realización del procedimiento (E) según la invención, las sustancias de partida de fórmula (I-1-a) y los correspondientes ésteres de ácido clorofórmico de fórmula (VII) se usan en general en cantidades aproximadamente equivalentes. Sin embargo, también es posible utilizar el uno o el otro componente en un exceso mayor (hasta 2 moles). El procesamiento se realiza según procedimientos habituales. En general se procede de manera que las sales precipitadas se eliminan y la mezcla de reacción restante se concentra mediante destilación del diluyente.
- 50 El procedimiento (I) se caracteriza porque compuestos de fórmula (I-1-a) se hacen reaccionar con hidróxidos metálicos o alcóxidos metálicos de fórmula (XI) o aminas de fórmula (XII), dado el caso en presencia de un diluyente.
- Como diluyentes pueden utilizarse en el procedimiento (I) según la invención preferiblemente éteres como tetrahidrofurano, dioxano, éter dietílico o bien alcoholes como metanol, etanol, isopropanol, pero también agua.
- 55 El procedimiento (I) según la invención se realiza en general a presión normal.

Las temperaturas de reacción se encuentran en general entre -20°C y 100°C, preferiblemente entre 0°C y 50°C.

Los principios activos según la invención son adecuados con buena tolerancia por parte de las plantas, toxicidad favorable en animales de sangre caliente y buena tolerancia por parte del medio ambiente para la protección de plantas y órganos de plantas, para aumentar la cosecha, mejorar la calidad del producto recolectado y para combatir plagas animales, especialmente insectos, arácnidos, helmintos, nematodos y moluscos que se presentan en la agricultura, en la horticultura, en la cría de animales, en bosques, en jardines e instalaciones de ocio, en la protección de productos almacenados y materiales, así como en el sector de la higiene. Pueden utilizarse preferiblemente como productos fitosanitarios. Son eficaces contra especies normalmente sensibles y resistentes, así como contra todos los estadios de desarrollo o estadios de desarrollo individuales. A los organismos nocivos anteriormente mencionados pertenecen:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Además, pueden combatir protozoos como *Eimeria*.

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

Del orden de los homópteros, por ejemplo, *Acyrtosiphon spp.*, *Aeneolamia spp.*, *Agonosceca spp.*, *Aleurodes spp.*, *Aleurolobus barodensis*, *Aleurothrixus spp.*, *Amrasca spp.*, *Anuraphis cardui*, *Aonidiella spp.*, *Aphanostigma piri*, *Aphis spp.*, *Arboridia apicalis*, *Aspidiella spp.*, *Aspidiotus spp.*, *Atanus spp.*, *Aulacorthum solani*, *Bemisia spp.*, *Brachycaudus helichrysi*, *Brachycolus spp.*, *Brevicoryne brassicae*, *Calligypona marginata*, *Carnecephala fulgida*,

5 *Ceratovacuna lanigera*, *Cercopidae*, *Ceroplastes spp.*, *Chaetosiphon fragaefolii*, *Chionaspis tegalensis*, *Chlorita onukii*, *Chromaphis juglandicola*, *Chrysomphalus ficus*, *Cicadulina mbila*, *Coccoxymytilus halli*, *Coccus spp.*, *Cryptomyzus ribis*, *Dalbulus spp.*, *Dialeurodes spp.*, *Diaphorina spp.*, *Diaspis spp.*, *Doralis spp.*, *Drosicha spp.*, *Dysaphis spp.*, *Dysmicoccus spp.*, *Empoasca spp.*, *Eriosoma spp.*, *Erythroneura spp.*, *Euscelis bilobatus*, *Geococcus coffeae*, *Homalodisca coagulata*, *Hyalopterus arundinis*, *Icerya spp.*, *Idiocerus spp.*, *Idioscopus spp.*, *Laodelphax striatellus*, *Lecanium spp.*, *Lepidosaphes spp.*, *Lipaphis erysimi*, *Macrosiphum spp.*, *Mahanarva fimbriolata*, *Melanaphis sacchari*, *Metcalfiella spp.*, *Metopolophium dirhodum*, *Monellia costalis*, *Monelliopsis pecanis*, *Myzus spp.*, *Nasonovia ribisnigri*, *Nephotettix spp.*, *Nilaparvata lugens*, *Oncometopia spp.*, *Orthezia praelonga*, *Parabemisia myricae*, *Paratrioza spp.*, *Parlatoria spp.*, *Pemphigus spp.*, *Peregrinus maidis*, *Phenacoccus spp.*, *Phloeomyzus passerinii*, *Phorodon humuli*, *Phylloxera spp.*, *Pinnaspis aspidistrae*, *Planococcus spp.*, *Protopulvinaria pyriformis*, *Pseudaulacaspis pentagona*, *Pseudococcus spp.*, *Psylla spp.*, *Pteromalus spp.*, *Pyrilla spp.*, *Quadraspidiotus spp.*, *Quesada gigas*, *Rastrococcus spp.*, *Rhopalosiphum spp.*, *Saissetia spp.*, *Scaphoides titanus*, *Schizaphis graminum*, *Selenaspis articulatus*, *Sogata spp.*, *Sogatella furcifera*, *Sogatodes spp.*, *Stictocephala festina*, *Tenalaphara malayensis*, *Tinocallis caryaefoliae*, *Tomaspis spp.*, *Toxoptera spp.*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Trioza spp.*, *Typhlocyba spp.*, *Unaspis spp.*, *Viteus vitifolii*.

Del orden de los himenópteros, por ejemplo, *Diprion spp.*, *Hoplocampa spp.*, *Lasius spp.*, *Monomorium pharaonis*, *Vespa spp.*

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

Del orden de los isópteros, por ejemplo, *Reticulitermes spp.*, *Odontotermes spp.*

20 Del orden de los lepidópteros, por ejemplo, *Acronicta major*, *Aedia leucomelas*, *Agrotis spp.*, *Alabama argillacea*, *Anticarsia spp.*, *Barathra brassicae*, *Bucculatrix thurberiella*, *Bupalus piniarius*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Carpocapsa pomonella*, *Cheimatobia brumata*, *Chilo spp.*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Cnaphalocerus spp.*, *Earias insulana*, *Ephestia kuehniella*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Euxoa spp.*, *Feltia spp.*, *Galleria mellonella*, *Helicoverpa spp.*, *Heliothis spp.*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Homona magnanima*, *Hyponomeuta padella*, *Laphygma spp.*, *Lithocolletis blancardella*, *Lithophane antennata*, *Loxagrotis albicosta*, *Lymantria spp.*, *Malacosoma neustria*, *Mamestra brassicae*, *Mocis repanda*, *Mythimna separata*, *Oria spp.*, *Oulema oryzae*, *Panolis flammea*, *Pectinophora gossypiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Pieris spp.*, *Plutella xylostella*, *Prodenia spp.*, *Pseudaletia spp.*, *Pseudoplusia includens*, *Pyrausta nubilalis*, *Spodoptera spp.*, *Thermesia gemmatalis*, *Tinea pellionella*, *Tineola bisselliella*, *Tortrix viridana*, *Trichoplusia spp.*

30 Del orden de los ortópteros, por ejemplo, *Acheta domesticus*, *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Gryllotalpa spp.*, *Leucophaea maderae*, *Locusta spp.*, *Melanoplus spp.*, *Periplaneta americana*, *Schistocerca gregaria*.

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

Del orden de los sínfilos, por ejemplo, *Scutigera immaculata*.

35 Del orden de los tisanópteros, por ejemplo, *Baliothrips biformis*, *Enneothrips flavens*, *Frankliniella spp.*, *Heliethrips spp.*, *Hercinothrips femoralis*, *Kakothrips spp.*, *Rhipiphorotheus cruentatus*, *Scirtothrips spp.*, *Taeniothrips cardamoni*, *Thrips spp.*

Del orden de los tisanuros, por ejemplo, *Lepisma saccharina*.

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

45 Los compuestos según la invención también pueden usarse dado el caso en determinadas concentraciones o dosis como herbicidas, protectores, reguladores del crecimiento o agentes para mejorar las propiedades de las plantas, o como microbicidas, por ejemplo como fungicidas, antimicóticos, bactericidas, viricidas (incluyendo agentes contra viroides) o como agentes contra MLO (organismo similar a micoplasma) y RLO (organismo similar a *Rickettsia*). También pueden utilizarse dado el caso como productos intermedios o precursores para la síntesis de otros principios activos.

50 Según la invención pueden tratarse todas las plantas y partes vegetales. A este respecto, por plantas se entienden todas las plantas y poblaciones vegetales, como plantas silvestres o plantas cultivadas deseadas y no deseadas (incluidas plantas de cultivo de procedencia natural). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que pueden obtenerse mediante procedimientos de cultivo y optimización convencionales o mediante procedimientos biotecnológicos y genéticos o combinaciones de estos procedimientos, incluidas las plantas transgénicas e incluidas las variedades vegetales que pueden protegerse o pueden no protegerse por los derechos de protección de especies. Por partes vegetales deben entenderse todas las partes y órganos aéreos y subterráneos de las plantas, como brote, hoja, flor y raíz, citándose a modo de ejemplo hojas, acículas, tallos, troncos, flores, cuerpos fructíferos, frutos y semillas, así como raíces, tubérculos y rizomas. A las partes vegetales también pertenece la cosecha, así como el material de multiplicación vegetativo y generativo, por ejemplo acodos, tubérculos, rizomas, esquejes y semillas.

60 El tratamiento de las plantas y las partes vegetales según la invención con los principios activos se realiza directamente o mediante acción sobre su entorno, hábitat o local de almacenamiento según los procedimientos de tratamiento habituales, por ejemplo, mediante inmersión, espolvoreado, gasificación, nebulizado, esparcido, recubrimiento y, en el caso del material de multiplicación, especialmente de semillas, además mediante recubrimiento de una o varias capas.

Los principios activos pueden convertirse en las formulaciones habituales, como disoluciones, emulsiones, polvos para pulverizar, suspensiones basadas en agua y aceite, polvos, polvos para espolvorear, pastas, polvos solubles, gránulos solubles, gránulos para esparcir, concentrados de suspensiones-emulsiones, sustancias naturales impregnadas en principios activos, sustancias sintéticas impregnadas en principios activos, fertilizantes, así como escapsulaciones muy finas en sustancias poliméricas.

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

Como coadyuvantes pueden usarse aquellas sustancias que son adecuadas para conferir propiedades especiales al propio agente o y/o preparados derivados del mismo (por ejemplo, caldos de pulverización, desinfección de semillas), como determinadas propiedades técnicas y/o también propiedades biológicas especiales. Como coadyuvantes típicos se consideran: diluyentes, disolventes y soportes.

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

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

Como vehículos sólidos se consideran:

por ejemplo, sales de amonio y polvos minerales naturales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas y polvos minerales sintéticos como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos, como vehículos sólidos para gránulos se consideran: por ejemplo, rocas naturales rotas y fraccionadas como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita, así como gránulos sintéticos de polvos inorgánicos y orgánicos, así como gránulos de material orgánico como papel, serrín, cáscaras de coco, mazorcas de maíz y tallos de tabaco; como emulgentes y/o agentes espumantes se consideran: por ejemplo, emulgentes no ionógenos y aniónicos como ésteres de ácidos grasos de polioxietileno, éteres de alcoholes grasos de polioxietileno, por ejemplo, poliglicoléteres de alquilarilo, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, arilsulfonatos, así como hidrolizados de proteínas; como dispersantes se consideran sustancias no iónicas y/o iónicas, por ejemplo, de las clases de los éteres de POE de alcohol y/o POP, ésteres de ácido y/o de POP-POE, éteres alquilarílicos y/o de POP-POE, aductos de grasas y/o POP-POE, derivados de POE-poliol y/o POP-poliol, aductos de POE- y/o POP-sorbitano o azúcar, alquil o arilsulfatos, sulfonatos y fosfatos o los aductos correspondientes de éter de OP. Más oligómeros o polímeros adecuados, por ejemplo, partiendo de monómeros vinílicos, de ácido acrílico, a partir de OE y/u OP solos o en combinación con, por ejemplo, (poli)alcoholes o (poli)aminas. Además, pueden utilizarse lignina y sus derivados de ácido sulfónico, celulosas sencillas y modificadas, ácidos sulfónicos aromáticos y/o alifáticos, así como sus aductos con formaldehído.

En las formulaciones pueden usarse agentes adherentes como carboximetilcelulosa, polímeros naturales y sintéticos, en polvo, granulados o con forma de látex, como goma arábiga, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), así como fosfolípidos naturales como cefalinas y lecitinas y fosfolípidos sintéticos.

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

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

Además, pueden contener estabilizadores como agentes estabilizadores del frío, conservantes, antioxidantes, agentes protectores de la luz u otros agentes que mejoran la estabilidad química y/o física.

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

El principio activo según la invención pueden presentarse en sus formulaciones habituales en el comercio, así como en las formas de aplicación preparadas a partir de estas formulaciones, mezcladas con otros principios activos como insecticidas, atrayentes, esterilizantes, bactericidas, acaricidas, nematocidas, fungicidas, sustancias reguladoras del crecimiento, herbicidas, protectores, fertilizantes o productos semioquímicos.

Componentes de mezcla especialmente favorables son, por ejemplo, los siguientes:

Fungicidas:

Inhibidores de la síntesis de ácidos nucleicos

- Benalaxilo, benalaxilo-M, bupirimato, quiralexilo, clozilacon, dimetirimol, etirimol, furalaxilo, himexazol, metalaxilo, metalaxilo-M, ofurace, oxadixilo, ácido oxolínico
- Inhibidores de la mitosis y división celular
- Benomilo, carbendazima, dietofencarb, fuberidazol, pencicuron, tiabendazol, tiofanato-metil, zoxamida
- 5 Inhibidores del complejo I de la cadena respiratoria
- Diflumentorim
- Inhibidores del complejo II de la cadena respiratoria
- Boscalid, carboxina, fenfuram, flutolanil, furametpir, mepronilo, oxicarboxina, pentiopirad, tifulzamida
- Inhibidores del complejo III de la cadena respiratoria
- 10 Azoxistrobina, ciazofamida, dimoxistrobina, enestrobina, famoxadona, fenamidona, fluoxastrobina, kresoxim-metil, metominostrobin, orisastrobina, piraclostrobina, picoxistrobina, trifloxistrobina
- Desacopladores
- Dinocap, fluazinam
- Inhibidores de la producción de ATP
- 15 Acetato de fentina, cloruro de fentina, hidróxido de fentina, siltiofam
- Inhibidores de la biosíntesis de aminoácidos y proteínas
- Andoprim, blastidina-S, ciprodinil, kasugamicina, clorhidrato de kasugamicina hidratado, mepanipirim, pirimetanil
- Inhibidores de la transducción de señales
- Fenpiclonilo, fludioxonil, quinoxifeno
- 20 Inhibidores de la síntesis de grasas y membranas
- Clozolinato, iprodiona, procimidona, vinclozolina
- Ampropilfos, ampropilfos de potasio, edifenfos, iprobenfos (IBP), isoprotilano, pirazofos
- Tolclofos-metil, bifenilo
- Yodocarb, propamocarb, clorhidrato de propamocarb
- 25 Inhibidores de la biosíntesis del ergosterol
- Fenhexamida,
- Azaconazol, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, diclobutrazol, difenoconazol, diniconazol, diniconazol-M, epoxiconazol, etaconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, furconazol, furconazol-cis, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanilo, paclobutrazol, penconazol, propiconazol, protioconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefon, triadimenol, triticonazol, uniconazol, voriconazol, imazalilo, sulfato de imazalilo, oxpoconazol, fenarimol, flurprimidol, nuarimol, pirifenox, triforina, pefurazoato, procloraz, triflumizol, viniconazol,
- Aldimorf, dodemorf, acetato de dodemorf, fenpropimorf, tridemorf, fenpropidin, espiroxamina,
- Naftifina, piributicarb, terbinafina
- 35 Inhibidores de la síntesis de la pared celular
- Bentiavalicarb, bialafos, dimetomorf, flumorf, iprovalicarb, polioxinas, polioxorim, validamicina A
- Inhibidores de la biosíntesis de melanina
- Capropamida, diclocimet, fenoxanilo, ftalida, piroquilona, triciclazol
- Inducción de resistencia
- 40 Acibenzolar-S-metilo, probenazol, tiadinilo
- Multisitio
- Captafol, captan, clorotalonilo, sales de cobre como: hidróxido de cobre, naftenato de cobre, oxiclورو de cobre, sulfato de cobre, óxido de cobre, oxina-cobre y mezcla de Bordeaux, diclofluanida, ditanona, dodina, base sin dodina, ferbam, folpet, fluorfolpet, guazatina, acetato de guazatina, iminoctadina, albesilato de iminoctadina, triacetato de

iminoctadina, mancozeb, mancozeb, maneb, metiram, metiram cinc, propineb, azufre y preparados de azufre que contienen poli(sulfuro de calcio), tiram, tolilfluánida, zineb, ziram

Mecanismo desconocido

Amibromdol, bentiazol, betoxazina, capsimicina, carvona, quinometionato, cloropicrina, cufraneb, ciflufenamida, cimoxanilo, dazomet, debacarb, diclomezina, diclorofeno, dicloran, difenzoquat, metilsulfato de difenzoquat, difenilamina, etaboxam, ferimzón, flumetover, flusulfamida, fluopicolid, fluoroimid, hexaclorobenceno, sulfato de 8-hidroxiquinolina, irumamicina, metasulfocarb, metrafenona, isotiocianato de metilo, mildiomicina, natamicina, dimetilditiocarbamato de níquel, nitrotal-isopropil, octililona, oxamocarb, oxifentiina, pentaclorofenol y sales, 2-fenilfenol y sales, piperalina, propanosina-sodio, proquinazid, pirrolnitrina, quintozena, teclotalam, tecnazeno, triazóxido, triclámida, zarilamid y 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)-piridina, N-(4-cloro-2-nitrofenil)-N-etil-4-metil-bencenosulfonamida, 2-amino-4-metil-N-fenil-5-tiazolcarboxamida, 2-cloro-N-(2,3-dihidro-1,1,3-trimetil-1H-inden-4-il)-3-piridincarboxamida, 3-[5-(4-clorofenil)-2,3-dimetilisoxazolidin-3-il]piridina, cis-1-(4-clorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-cicloheptanol, 2,4-dihidro-5-metoxi-2-metil-4-[[[1-[3-(trifluorometil)-fenil]-etiliden]-amino]-oxi]-metil]-fenil]-3H-1,2,3-triazol-3-ona (185336-79-2), 1-(2,3-dihidro-2,2-dimetil-1H-inden-1-il)-1H-imidazol-5-carboxilato de metilo, 3,4,5-tricloro-2,6-piridindicarbonitrilo, 2-[[[ciclopropil[(4-metoxifenil)imino]metil]tio]metil]-alfa-(metoximetil)-benzoacetato de metilo, 4-cloro-alfa-propinilo-N-[2-[3-metoxi-4-(2-propinilo)fenil]etil]-benzacetamida, (2S)-N-[2-[4-[3-(4-clorofenil)-2-propinilo]oxi]-3-metoxifenil]etil]-3-metil-2-[(metilsulfonil)amino]-butanamida, 5-cloro-7-(4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina, 5-cloro-6-(2,4,6-trifluorofenil)-N-[(1R)-1,2,2-trimetilpropil][1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-amina, 5-cloro-N[(1R)-1,2-dimetilpropil]-6-(2,4,6-trifluorofenil)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-amina, N-[1-(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)etil]-2,4-dicloronicotinamida, N-(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)metil-2,4-dicloronicotinamida, 2-butoxi-6-yodo-3-propil-benzopirano-4-ona, N-(Z)-[(ciclopropilmetoxi)imino][6-(difluorometoxi)-2,3-difluorofenil]metil]-2-benzacetamida, N-(3-etil-3,5,5-trimetil-ciclohexil)-3-formilamino-2-hidroxi-benzamida, 2-[[[1-[3(1-fluoro-2-feniletil)oxi]fenil]etiliden]amino]oxi]metil]-alfa-(metoxiimino)-N-metil-alfa-E-benzacetamida, N-{2-[3-cloro-5-(trifluorometil)piridin-2-il]etil}-2-(trifluorometil)benzamida, N-(3',4'-dicloro-5-fluorobifenil-2-il)-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(6-metoxi-3-piridinil)-ciclopropanocarboxamida, ácido O-1-[(4-metoxifenoxi)metil]-2,2-dimetilpropil-1H-imidazol-1-carboxílico, ácido O-1-[(4-metoxifenoxi)metil]-2,2-dimetilpropil]-1H-imidazol-1-carboxílico, 2-(2-{[6-(3-cloro-2-metilfenoxi)-5-fluoropiridin-4-il]oxi}fenil)-2-(metoxiimino)-N-metilacetamida

Bactericidas:

Bronopol, diclorofeno, nitrapirina, dimetilditiocarbamato de níquel, kasugamicina, octililona, ácido furanocarboxílico, oxitetraciclina, probenazol, estreptomina, teclotalam, sulfato de cobre y otros preparados de cobre.

Insecticidas / acaricidas / nematocidas:

Inhibidores de la acetilcolinesterasa (AChE)

Carbamatos,
por ejemplo, alanicarb, aldicarb, aldoxicarb, alixicarb, aminocarb, bendiocarb, benfuracarb, bufencarb, butacarb, butoxicarb, butoxicarboxim, carbaril, carbofuran, carbosulfan, cloetocarb, dimetilan, etiofencarb, fenobucarb, fenotiocarb, formetanato, furatiocarb, isoprocarb, metam-sodio, metiocarb, metomilo, metolcarb, oxamilo, pirimicarb, promecarb, propoxur, tiodicarb, tiofanox, trimetacarb, XMC, xililcarb, triazamato

Organofosfatos,
por ejemplo, acefato, azametifós, azinfos (-metil, -etil), bromofos-etil, bromfenvinfos (-metil), butatiofos, cadusafos, carbofention, cloretinfos, clorfenvinfos, clormefos, clorpirifos (-metil/-etil), coumafos, cianofenos, cianofos, clorfenvinfos, demeton-S-metil, demeton-S-metilsulfona, dialifos, diazinón, diclofention, diclorvos/DDVP, dicrotofos, dimetoato, dimetilvinfos, dioxabenzofos, disulfotón, EPN, etión, etoprofos, etrimfos, famfur, fenamifos, fenitrofon, fensulfotion, fention, flupirazofos, fonofos, formotion, fosmetilán, fostiazofos, heptenofos, yodofenos, iprobenfos, isazofos, isofenos, O-salicilato de isopropilo, isoxatión, malatión, mecarbam, metacrifos, metamidofos, metidatión, mevinfos, monocrotofos, naled, ometoato, oxidemetón-metilo, paratión (-metil/-etil), fentoato, forato, fosalón, fosmet, fosfamidón, fosfocarb, foxim, pirimifos (-metil/-etil), profenofos, propafos, propetamfos, protiofos, protoato, piraclofos, piridafention, piridation, quinalfos, sebufos, sulfotep, sulprofos, tebupirimfos, temefos, terbufos, tetraclorovinfos, tiometon, triazofos, triclofón, vamidotián

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

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

DDT

Oxadiazinas,
por ejemplo indoxacarb

Semicarbazonas,
por ejemplo metaflumizona (BAS3201)

Agonistas / antagonistas de receptores de acetilcolina

Cloronicotinilos,
por ejemplo, acetamiprid, clotianidina, dinotefuran, imidacloprid, nitenpiram, nitiazina, tiacloprid, tiametoxam

Nicotina, bensultap, cartap

Moduladores de los receptores de acetilcolina

Espinósinas,

- por ejemplo espinosad
 Antagonistas de canales de cloruro controlados por GABA
 Organoclorados,
 por ejemplo, canfeclor, clordan, endosulfan, gamma-HCH, HCH, heptaclor, lindan, metoxiclor
- 5 Fiproles,
 por ejemplo, acetoprol, etiprol, fipronil, pirafuprol, piriprol, vaniliprol
 Activadores de canales de cloruro
 Mectinas,
 por ejemplo, avermectina, emamectina, benzoato de emamectina, ivermectina, milbemicina
- 10 Miméticos de la hormona juvenil,
 por ejemplo, diofenolan, epofenonan, fenoxicarb, hidropreno, kinopreno, metopreno, piriproxifeno, tripreno
 Agonistas / disruptores de la ecdisona
 Diacilhidrazinas,
 por ejemplo cromafenozida, halofenozida, metoxifenozida, tebufenozida
- 15 Inhibidores de la biosíntesis de quitina
 Benzoilureas,
 por ejemplo, bistrifluron, clofluazuron, diflubenzuron, fluazuron, flucicloxuron, flufenoxuron, hexaflumuron, lufenuron,
 novaluron, noviflumuron, penfluron, teflubenzuron, triflumuron
- 20 Buprofezina
 Ciromazina
 Inhibidores de la fosforilación oxidativa, disruptores de ATP
 Diafentiurón
 Compuestos de organoestaño,
 por ejemplo azociclotina, cihexatina, óxidos de fenbutatina
- 25 Desacopladores de la fosforilación oxidativa mediante interrupción de gradientes de protones H
 Pirroles,
 por ejemplo clorfenapir
 Dinitrofenoles,
 por ejemplo binapacril, dinobuton, dinocap, DNOC
- 30 Inhibidores del transporte de electrones al sitio I
 METI,
 por ejemplo, fenazaquina, fenpiroximato, pirimidifeno, piridabeno, tebufenpirad, tolfenpirad
 Hidrametilnona
 Dicofol
- 35 Inhibidores del transporte de electrones al sitio II
 Rotenona
 Inhibidores del transporte de electrones al sitio III
 Acequinocilo, fluacripirim
 Disruptores microbianos de la membrana intestinal de insectos
- 40 Cepas de *Bacillus thuringiensis*
 Inhibidores de la síntesis de grasas
 Ácidos tetrónicos,
 por ejemplo, espirodiclofeno, espiromesifeno
- 45 Ácidos tetrámicos,
 por ejemplo espirotetratamato
 Carboxamidas,
 por ejemplo flonicamida
 Agonistas octopaminérgicos,
 por ejemplo amitraz
- 50 Inhibidores de la ATPasa estimulada con magnesio,
 Propargita
 Efectores de los receptores de rianodina
- a) Dicarboxamidas de ácido benzoico
 por ejemplo flubendiamida
- 55 b) Antranilamidas, por ejemplo
 Rinaxipir (3-bromo-N-{4-cloro-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]fenil}-1-(3-cloropiridin-2-il)-1H-pirazol-5-carboxamidas)
- Análogos de la nereistoxina,
 por ejemplo tiociclam-hidrógeno-oxalatos, tiosultap-sodio
- 60 Productos biológicos, hormonas o feromonas
Azadirachtina, *Bacillus spec*, *Beauveria spec*, *Codlemone*, *Metarrhizium spec*, *Paecilomyces spec*, *Thuringiensin*,
Verticillium spec.
 Principios activos con mecanismos de acción desconocidos o no específicos
- 65 Fumigantes,
 por ejemplo fosfuros de aluminio, bromuros de metilo, fluoruros de sulfurilo
 Inhibidores de efecto antinutritivo,
 por ejemplo criolita, flonicamida, pimetrozina
 Inhibidores del crecimiento de ácaros,
 por ejemplo clofentezina, etoxazol, hexitiazox
- 70 Amidoflumet, benclotiaz, benzoximato, bifenazato, bromopropilato, buprofezin, quinometionato, clordimeform,
 clorobencilato, cloropicrina, clotiazoben, ciclopreno, ciflumetofen, diciclanilo, fenoxacrim, fentrifanilo, flubenzimina,
 flufenerim, flutenzin, gossypure, hidrametilnona, japoniluro, metoxadiazona, petróleo, butóxido de piperonilo, oleato
 de potasio, piridalilo, sulfluramida, tetradifon, tetrasul, triarateno, verbutin.

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

5 Los principios activos según la invención también pueden presentarse en la utilización como insecticidas en sus formulaciones habituales en el comercio, así como en las formas de aplicación preparadas a partir de estas formulaciones mezcladas con sinergistas. Los sinergistas son compuestos mediante los que se aumenta la acción de los principios activos sin que el sinergista añadido deba ser activamente eficaz.

10 Los principios activos según la invención también pueden presentarse en la utilización como insecticidas en sus formulaciones habituales en el comercio, así como en las formas de aplicación preparadas a partir de estas formulaciones mezcladas con inhibidores que reducen una degradación del principio activo después de la aplicación en el entorno de la planta, sobre la superficie de partes vegetales o en los tejidos vegetales.

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

15 La aplicación se efectúa de una manera habitual adecuada a las formas de aplicación.

20 Como ya se menciona anteriormente, según la invención pueden tratarse todas las plantas y sus partes. En una forma de realización preferida se tratan especies vegetales y variedades vegetales de procedencia silvestre u obtenidas mediante procedimientos de cultivo biológico convencional, como cruce o fusión de protoplastos, así como sus partes. En otra forma de realización preferida se tratan plantas y variedades vegetales transgénicas que se obtuvieron mediante procedimientos genéticos, dado el caso en combinación con procedimientos convencionales (organismos genéticamente modificados), y sus partes. Los términos "partes" o "partes de las plantas" o "partes vegetales" se explicaron anteriormente.

25 Según la invención se tratan con especial preferencia plantas de las variedades vegetales respectivamente habituales en el comercio o que se encuentran en uso. Por variedades vegetales se entienden plantas con nuevas propiedades ("rasgos") que se han cultivado tanto por cultivo convencional como por mutagénesis o mediante técnicas de ADN recombinante. Éstas pueden ser variedades, biotipos y genotipos.

30 Dependiendo de las especies vegetales o variedades vegetales, su hábitat y condiciones de crecimiento (suelos, clima, periodos de vegetación, alimentación), mediante el tratamiento según la invención también pueden aparecer efectos ("sinérgicos") sobreañadidos. Así son posibles, por ejemplo, dosis disminuidas y/o ampliaciones del espectro de acción y/o un refuerzo de la acción de las sustancias y agentes que pueden usarse según la invención, mejor crecimiento vegetal, alta tolerancia frente a temperaturas altas o bajas, alta tolerancia contra la sequedad o contra el contenido de agua o sales en el suelo, alta capacidad para florecer, recolección facilitada, aceleración de la madurez, mayores cosechas, mayor calidad y/o mayor valor nutritivo de los productos recolectados, mayor capacidad de conservación y/o maquinabilidad de los productos recolectados, que superan los efectos que realmente se esperan.

35 A las plantas o variedades vegetales transgénicas (obtenidas genéticamente) preferidas que van a tratarse según la invención pertenecen todas las plantas que se obtuvieron mediante la modificación genética de material genético, que confiere a estas plantas propiedades valiosas especialmente ventajosas ("rasgos"). Ejemplos de tales propiedades son mejor crecimiento vegetal, alta tolerancia frente a temperaturas altas o bajas, alta tolerancia contra la sequedad o contra el contenido de agua o sales en el suelo, alta capacidad para florecer, recolección facilitada, aceleración de la madurez, mayores cosechas, mayor calidad y/o mayor valor nutritivo de los productos recolectados, mayor capacidad de conservación y/o maquinabilidad de los productos recolectados. Otros ejemplos y ejemplos especialmente destacados de tales propiedades son una alta fitoprotección contra plagas animales y microbianas, como frente a insectos, ácaros, hongos patógenos vegetales, bacterias y/o virus, así como una alta fitotolerancia a determinados principios activos herbicidas. Como ejemplos de plantas transgénicas se mencionan plantas cultivadas importantes como cereales (trigo, arroz), maíz, soja, patatas, remolacha azucarera, tomates, guisantes y otros tipos de hortalizas, algodón, tabaco, colza, así como plantas frutales (con los frutos manzanas, peras, cítricos y uvas), destacando especialmente maíz, soja, patatas, algodón, tabaco y colza. Como propiedades ("rasgos") destacan especialmente la alta fitoprotección contra insectos, arácnidos, nematodos y caracoles mediante toxinas que se forman en las plantas, especialmente aquellas que se generan en las plantas (a continuación "plantas Bt") mediante el material genético de *Bacillus thuringiensis* (por ejemplo, mediante los genes CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c, Cry2Ab, Cry3Bb y CryIF, así como sus combinaciones). Como propiedades ("rasgos") también destacan especialmente la alta fitoprotección contra hongos, bacterias y virus mediante resistencia sistémica adquirida (SAR), sistemina, fitoalexinas, elicitores, así como genes resistentes y proteínas y toxinas correspondientemente expresadas. Como propiedades ("rasgos") destacan además especialmente la alta fitotolerancia en comparación con determinados principios activos herbicidas, por ejemplo imidazolinonas, sulfonilureas, glifosato o fosfinotricina (por ejemplo, gen "PAT"). Los genes que confieren respectivamente las propiedades ("rasgos") deseadas también pueden estar presentes en combinaciones entre sí en las plantas transgénicas. Como ejemplos de "plantas de Bt" son de mencionar variedades de maíz, variedades de algodón, variedades de soja y variedades de patata que se comercializan bajo las denominaciones comerciales YIELD GARD® (por ejemplo, maíz, algodón, soja), KnockOut® (por ejemplo, maíz), StarLink® (por ejemplo, maíz), Bollgard® (algodón), Nucotn® (algodón) y NewLeaf® (patatas). Como ejemplos de plantas tolerantes a herbicidas son de mencionar variedades de maíz, variedades de algodón y variedades de soja que se comercializan bajo las denominaciones comerciales Roundup Ready® (tolerancia contra glifosato, por ejemplo, maíz, algodón, soja), Liberty Link® (tolerancia contra fosfinotricina, por ejemplo colza), IMI® (tolerancia contra imidazolinonas) y STS® (tolerancia contra sulfonilureas, por ejemplo maíz). Como plantas resistentes a herbicidas (convencionalmente cultivadas con tolerancia a herbicidas) también son de mencionar las variedades comercializadas bajo la denominación Clearfield® (por ejemplo maíz). Evidentemente, estas afirmaciones también sirven para variedades vegetales desarrolladas en

el futuro o que llegarán en el futuro al mercado con estas propiedades genéticas o propiedades genéticas desarrolladas en el futuro ("rasgos").

Las plantas citadas pueden tratarse especialmente de manera ventajosa según la invención con los compuestos de fórmula general I o las mezclas de principio activo según la invención. Los intervalos preferidos especificados anteriormente en los principios activos o mezclas también son válidos para el tratamiento de estas plantas. Destaca especialmente el tratamiento de las plantas con los compuestos o mezclas especialmente citados en el presente texto.

Los principios activos según la invención no solo actúan contra los organismos nocivos en vegetales, sanitarios y productos almacenados, sino también en el sector de la medicina veterinaria contra parásitos animales (ecto y endoparásitos), como garrapatas comunes, garrapatas de las plumas, ácaros de la sarna, trombidiformes, moscas (picadoras y chupadoras), larvas de moscas parásitas, piojos, piojos del cabello, piojos de las plumas y pulgas. A estos parásitos pertenecen:

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

Del orden de los malófagos y de los subordenes ambliceros, así como ischnóceros, 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 de los subordenes de los nematóceros, así como de los 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 ssp.*, *Oestrus spp.*, *Hypoderma spp.*, *Gasterophilus spp.*, *Hippobosca spp.*, *Lipoptena spp.*, *Melophagus spp.*

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

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

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

De la subclase de los ácaros (acáridos) y de los ordenes de los metastigmados, así como los mesostigmados, por ejemplo, *Argas spp.*, *Ornithodoros spp.*, *Otobius spp.*, *Ixodes spp.*, *Amblyomma spp.*, *Boophilus spp.*, *Dermacentor spp.*, *Haemophysalis spp.*, *Hyalomma spp.*, *Rhipicephalus spp.*, *Dermanyssus spp.*, *Raillietia spp.*, *Pneumonyssus spp.*, *Sternostoma spp.*, *Varroa spp.*

Del orden de los actinédidos (prostigmados) y acarídidos (astigmados), 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 según la invención de fórmula (I) también son adecuados para combatir artrópodos que infestan animales de producción agrícola, como por ejemplo ganado vacuno, ovejas, cabras, caballos, cerdos, burros, camellos, búfalos, conejos, pollos, pavos, patos, gansos, abejas, otros animales domésticos, como por ejemplo perros, gatos, aves domésticas, peces de acuario, así como los denominados animales de experimentación, como por ejemplo hámsteres, cobayas, ratas y ratones. Mediante el combate de estos artrópodos deben evitarse casos de muerte y disminuciones del rendimiento (en la carne, leche, lana, pieles, huevos, miel, etc.), de manera que mediante la utilización de los principios activos según la invención sea posible una cría de animales más económica y más fácil.

La aplicación de los principios activos según la invención se produce en el sector veterinario y en la explotación de ganado de manera conocida mediante administración enteral en forma de, por ejemplo, comprimidos, cápsulas, empapados, rociados, gránulos, pastas, bolos, del procedimiento a través del alimento, de óvulos, mediante administración parenteral, como por ejemplo mediante inyecciones (intramuscular, subcutánea, intravenosa, intraperitoneal, entre otras), implantes, mediante aplicación nasal, mediante aplicación dérmica en forma de, por ejemplo, inmersión o baño (inmersión alimentaria), rociado (pulverización), derrame (derramamiento dorsal y en la cruz "Pour-on y Spot-on"), de lavado, de empolvado, así como con ayuda de cuerpos moldeados que contienen principios activos, como collares, marcas para las orejas, marcas para la cola, bandas para extremidades, bozales, dispositivos de marcación, etc.

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

Además, se encontró que los compuestos según la invención muestran una alta acción insecticida contra los insectos que destruyen materiales industriales.

A modo de ejemplo y con preferencia, pero sin limitación, son de mencionar los siguientes insectos:

Escarabajos como *Hylotrupes bajulus*, *Chlorophorus pilosis*, *Anobium punctatum*, *Xestobium rufovillosum*, *Ptilinus pecticornis*, *Dendrobium pertinex*, *Ernobius mollis*, *Priobium carpinii*, *Lyctus brunneus*, *Lyctus africanus*, *Lyctus planicollis*, *Lyctus linearis*, *Lyctus pubescens*, *Trogoxylon aequale*, *Minthes rugicollis*, *Xyleborus spec.*,

Tryptodendron spec., *Apate monachus*, *Bostrychus capucins*, *Heterobostrychus brunneus*, *Sinoxylon spec.*, *Dinoderus minutus*;

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

- 5 termitas como *Kaloterme flavicollis*, *Cryptoterme brevis*, *Heteroterme indicola*, *Reticuliterme flavipes*, *Reticuliterme santonensis*, *Reticuliterme lucifugus*, *Mastoterme darwiniensis*, *Zootermopsis nevadensis*, *Coptoterme formosanus*;

tisanuros como *Lepisma saccharina*.

- 10 Por materiales industriales se entiende en el presente contexto los materiales no vivos, como preferiblemente plásticos, adhesivos, colas, papeles y cartones, piel, madera, productos de transformación de la madera y materiales de recubrimiento.

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

En lo referente a posibles componentes de mezcla adicionales se remite a los insecticidas y fungicidas anteriormente mencionados.

- 15 Asimismo, los compuestos según la invención pueden utilizarse para proteger de incrustaciones objetos, especialmente cascos de buques, tamices, redes, obras civiles, instalaciones del muelle e instalaciones de señalización que están en contacto con el agua de mar o salinas.

Además, los compuestos según la invención pueden utilizarse como agentes antiincrustantes solos o en combinación con otros principios activos.

- 20 Los principios activos también son adecuados para combatir plagas animales en la protección doméstica, de la higiene y de productos almacenados, especialmente de insectos, arácnidos y ácaros, que pueden estar presentes en espacios cerrados, como por ejemplo viviendas, naves de fábricas, oficinas, cabinas de vehículos, entre otros. Pueden usarse para el combate de estos organismos nocivos solos o en combinación con otros principios activos y coadyuvantes en productos insecticidas domésticos. Son eficaces contra especies sensibles y resistentes, así como
25 contra todos los estadios de desarrollo. A estos organismos nocivos pertenecen:

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

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

- 30 Del orden de las araneas, por ejemplo, avicularias, araneidas.

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.*

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

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

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

- 40 Del orden de los saltamontes, por ejemplo, *Acheta domesticus*.

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

Del orden de los isópteros, por ejemplo, *Kaloterme spp.*, *Reticuliterme spp.*

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

- 45 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*.

- 50 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*.

- 5 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*.

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

- 15 La aplicación se realiza en aerosoles, medios de pulverización sin presión, por ejemplo, aerosoles de bomba y de pulverización, distribuidores automáticos de niebla, nebulizadores térmicos, espumas, geles, productos de evaporación con pastillas de evaporación de celulosa o plástico, evaporadores de líquidos, evaporadores de gel y de membrana, evaporadores accionados por propelentes, sistemas de evaporación sin energía o pasivos, papeles antipolillas, saquitos antipolillas y geles antipolillas, como gránulos o polvos, en cebos de dispersión o puntos de cebo.

- 20 Los principios activos/combinaciones de principio activo según la invención también pueden usarse como desfoliantes, desecantes, agentes para la eliminación de hierbas y especialmente como herbicidas. Por malas hierbas en el sentido más amplio debe entenderse todas las plantas que crecen en lugares donde no se desean. Si las sustancias según la invención actúan como herbicidas totales o selectivos depende esencialmente de la cantidad aplicada.

Los principios activos/combinaciones de principio activo según la invención pueden usarse, por ejemplo, en las siguientes plantas:

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

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

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

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

- 40 Sin embargo, el uso de los principios activos/combinaciones de principio activo según la invención no se limita en absoluto a estos géneros, sino que de igual manera también se extiende a otras plantas.

- 45 Los principios activos/combinaciones de principios activos según la invención son adecuados en función de la concentración para el exterminio total de malas hierbas, por ejemplo, en plantas industriales y ramales ferroviarios y en caminos y lugares con y sin vegetación arbórea. Igualmente, los principios activos según la invención pueden utilizarse para combatir malas hierbas en cultivos permanentes, por ejemplo, bosques, plantaciones de coníferas, frutales, vides, cítricos, nueces, bananas, café, té, cacho, palmeras de aceite, cacao, frutos de baya y lúpulo, en céspedes decorativos y deportivos y pastos, así como para el control selectivo de malas hierbas en cultivos anuales.

- 50 Los compuestos de fórmula (I)/combinaciones de principios activos según la invención muestran una fuerte eficacia herbicida y un amplio espectro de acción en la aplicación al suelo y a partes aéreas de las plantas. También son adecuados en ciertos límites para el combate selectivo de malas hierbas monocotiledóneas y dicotiledóneas en cultivos monocotiledóneos y dicotiledóneos, tanto en el procedimiento de preemergencia como en el de postemergencia.

- 55 Los principios activos/combinaciones de principio activo según la invención también pueden usarse en determinadas concentraciones o dosis para el combate de plagas animales o enfermedades de las plantas por hongos o bacterias. Dado el caso también pueden utilizarse como productos intermedios o precursores para la síntesis de otros principios activos.

Los principios activos/combinaciones de principio activo pueden convertirse en las formulaciones habituales, como disoluciones, emulsiones, polvos para pulverizar, suspensiones, polvos, polvos para espolvorear, pastas, polvos solubles, gránulos, concentrados de suspensiones-emulsiones, sustancias naturales y sintéticas impregnadas en principios activos, así como encapsulaciones muy finas en sustancias poliméricas.

- 60 Estas formulaciones se preparan de manera conocida, por ejemplo, mediante mezclado de los principios activos con diluyentes, es decir, disolventes líquidos y/o vehículos sólidos, dado el caso usando agentes tensioactivos, es decir,

emulgentes y/o agentes dispersantes y/o agentes espumantes.

En caso de uso de agua como diluyente también pueden usarse, por ejemplo, disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos se consideran esencialmente: compuestos aromáticos como xileno, tolueno o alquilnaftalenos, compuestos aromáticos clorados e hidrocarburos alifáticos clorados como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos como ciclohexano o parafinas, por ejemplo fracciones de petróleo, aceites minerales y vegetales, alcoholes como butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres, cetonas como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, disolventes fuertemente polares como dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo, así como agua.

Como vehículos sólidos se consideran: por ejemplo, sales de amonio y polvos minerales naturales como caolines, tierras arcillosas, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas y polvos minerales sintéticos como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos, como vehículos sólidos para gránulos se consideran: por ejemplo, rocas naturales rotas y fraccionadas como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita, así como gránulos sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas, así como gránulos de material orgánico como serrín, cáscaras de coco, mazorcas de maíz y tallos de tabaco; como emulgentes y/o agentes espumantes se consideran: por ejemplo, emulgentes no ionógenos y aniónicos como ésteres de ácidos grasos de polioxietileno, éteres de alcoholes grasos de polioxietileno, por ejemplo, éteres poliglicólicos de alquilarilo, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, arilsulfonatos, así como hidrolizados de proteínas; como agentes dispersantes se consideran: por ejemplo, leñas residuales de sulfito con lignina y metilcelulosa.

En las formulaciones pueden usarse agentes adherentes como carboximetilcelulosa, polímeros naturales y sintéticos, en polvo, granulados o con forma de látex, como goma arábica, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), así como fosfolípidos naturales, como cefalinas y lecitinas, y fosfolípidos sintéticos. Otros aditivos pueden ser aceites minerales y vegetales.

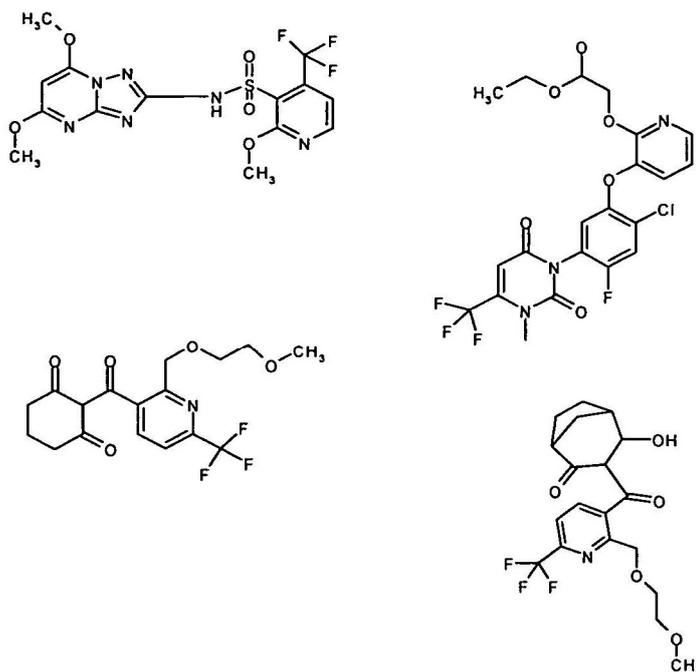
Pueden usarse colorantes como pigmentos inorgánicos, por ejemplo óxido de hierro, óxido de titanio, azul de ferrocianuro, y colorantes orgánicos como colorantes de alizarina, azoicos y de ftalocianina metálica, y micronutrientes como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y cinc.

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

Los principios activos/combinaciones de principios activos según la invención pueden usarse como tales o también en sus formulaciones en mezcla con herbicidas conocidos y/o con sustancias que mejoran la tolerancia por parte de las plantas de cultivo ("protectores") para el control de las malas hierbas, siendo posibles formulaciones preparadas o mezclas en tanque. Por tanto, también son posibles mezclas con herbicidas que contienen uno o varios herbicidas conocidos y un protector.

Para las mezclas se consideran herbicidas conocidos, por ejemplo,

Acetoclor, acifluorfenol (-sodio), aclonifenol, alaclor, aloxídim (-sodio), ametrina, amicarbazona, amidoclor, amidosulfuron, aminopiridil, anilofos, asulam, atrazina, azafenidina, azimsulfuron, beflubutamida, benazolina (-etilo), benfuresato, bensulfuron (-metilo), bentazon, bencarbazona, benzfendizona, benzobiciclon, benzofenap, benzoilprop (-etilo), bialafos, bifenox, bispiribac (-sodio), bromobutida, bromofenoxim, bromoxinilo, butacloro, butafenacilo (-alilo), butoxidim, butilato, cafenstrol, caloxidim, carbetamida, carfentrazona (-etil), clometoxifeno, cloramfen, cloridazon, clorimuron (-etilo), clornitrofenol, clorsulfuron, clortoluron, cinidon (-etilo), cinmetilina, cinosulfuron, clefoxídim, cletodim, clodinafop (-propargilo), clomazona, clomeprop, clopiralid, clopirasulfuron (-metil), cloransulam (-metilo), cumiluron, cianazina, ciburtrina, cicloato, ciclosulfamuron, cicloxidim, cihalofop (-butilo), 2,4-D, 2,4-DB, desmedifam, dialato, dicamba, dicloroprop (-P), diclofop (-metilo), diclosulam, dietalilo (-etilo), difenzoquat, diflufenican, diflufenzopir, dimeturon, dimepiperato, dimetaclor, dimetametrina, dimetenamida, dimexiflam, dinitramina, difenamida, diquat, ditiopir, diuron, dimiron, epopodan, EPTC, esprocarb, etalfluralina, etametsulfuron (-metil), etofumesato, etoxifeno, etoxisulfuron, etobenzanid, fenoxaprop (-P-etil), fentrazamida, flamprop (-isopropilo, -isopropilo-L, -metilo), flazasulfuron, florasulam, fluzafop (-P-butil), fluazolato, flucarbazona (-sodio), flufenacet, flumetsulam, flumiclorac (-pentilo), flumioxazina, flumipropina, flumetsulam, fluometuron, fluorocloridona, fluoroglicofeno (-etilo), flupoxam, flupropacilo, flurpirsulfuron (-metilo, -sodio), flurenol (-butil), fluridona, fluroxipir (-butoxipropilo, -meptilo), flurprimidol, flurtamona, flutiacet (-metil), flutiamida, fomesafeno, foramsulfuron, glufosinato (-amonio), glifosato (-isopropilamonio), halosafen, haloxifop (-etoxietil, -P-metil), hexazinona, HOK-201, imazametabenz (-metilo), imazametapir, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquina, imazetapir, imazosulfuron, yodosulfuron (-metilo, -sodio), ioxinilo, isopropalina, isoproturon, isouron, isoxaben, isoxaclorol, isoxaflutol, isoxapirifop, KIH 485, lactofeno, lenacilo, linuron, MCPA, mecoprop, mefenacet, mesosulfuron, mesotriona, metamifop, metamiltron, metazaclor, metabenztiuron, metobenzuron, metobromuron, (alfa-) metolacolor, metosulam, metoxuron, metribuzina, metsulfuron (-metil), molinato, monolinuron, naproanilida, napropamida, neburon, nicosulfuron, norflurazon, orbencarb, ortosulfamuron, orizalina, oxadiargilo, oxadiazon, oxasulfuron, oxaziclomefona, oxifluorfenol, paraquat, ácido pelargónico, pendimetalina, pendralina, penoxsulam, pentoxazona, fenmedifam, picolinafeno, pinoxaden, piperofos, pretilaclor, primisulfuron (-metil), profluzol, prometrina, propacloro, propanilo, propaquizafop, propisoclor, propoxicarbazona (-sodio), propizamida, prosulfocarb, prosulfuron, piraflofenol (-etilo), pirasulfotol, pirazogilo, pirazolato, pirazosulfuron (-etil), pirazoxifeno, piribenzoxim, piributicarb, piridato, piridatol, piritalid, piriminobac (-metil), pirimisulfan, piritiobac (-sodio), quinclorac, quinmerac, quincloamina, quizalofop (-P-etil, -P-tefuril), rimsulfuron, setoxidim, simazina, simetrina, sulcotriona, sulfentrazona, sulfometuron (-metil), sulfosato, sulfosulfuron, tebutam, tebutiuron, tembotriona, tepraloxidim, terbutilazina, terbutrina, tenilclor, tiafluamida, tiazopir, tiazimina, tifensulfuron (-metil), tiobencarb, tiocarbazilo, topramezona, tralcoxidim, trialato, triasulfuron, tribenuron (-metil), triclopir, tridifano, trifluralin, trifloxisulfuron, triflurosulfuron (-metil), tritosulfuron, y



También es posible una mezcla con otros principios activos conocidos como fungicidas, insecticidas, acaricidas, nematocidas, sustancias protectoras contra daños ocasionados por aves, nutrientes vegetales y agentes para mejorar la estructura del suelo.

5 Los principios activos o las combinaciones de principios activos pueden aplicarse como tales, en forma de sus formulaciones o de las formas de aplicación preparadas a partir de éstos mediante posterior dilución, como disoluciones listas para su uso, suspensiones, emulsiones, polvos, pastas y gránulos. La aplicación se produce de forma habitual, por ejemplo, mediante vertido, pulverizado, espolvoreado, esparcido.

10 Los principios activos o las combinaciones de principio activo según la invención pueden aplicarse tanto antes como después del despunte de las plantas. También pueden incorporarse en el suelo antes de la siembra.

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

15 El efecto ventajoso de la tolerancia por parte de las plantas de cultivo de las combinaciones de principio activo según la invención está especialmente muy marcado a determinadas relaciones de concentración. Sin embargo, las relaciones de peso de los principios activos en las combinaciones de principio activo pueden variar en intervalos relativamente grandes. En general, 1 parte en peso de principio activo de fórmula (I) se corresponde con 0,001 a 1000 partes en peso, preferiblemente 0,01 a 100 partes en peso, con especial preferencia 0,05 a 20 partes en peso, de uno de los compuestos que mejoran la tolerancia por parte de las plantas de cultivo (antídotos/protectores) mencionados anteriormente en (b').

20 Las combinaciones de principio activo según la invención se aplican en general en forma de formulaciones preparadas. Pero los principios activos contenidos en las combinaciones de principio activo también pueden mezclarse en formulaciones individuales durante la aplicación, es decir, se aplican en forma de mezclas en tanque.

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

30 Las nuevas combinaciones de principio activo pueden aplicarse como tales, en forma de sus formulaciones o de las formas de aplicación preparadas a partir de éstos mediante posterior dilución, como disoluciones listas para su uso, suspensiones, emulsiones, polvos, pastas y gránulos. La aplicación se produce de forma habitual, por ejemplo, mediante vertido, pulverizado, espolvoreado o esparcido.

Las dosis de las combinaciones de principio activo según la invención pueden variar en un cierto intervalo; dependen, entre otras cosas, del tiempo y de los factores del suelo. En general, las dosis se encuentran entre 0,001 y 5 kg por ha, preferiblemente entre 0,005 y 2 kg por ha, con especial preferencia entre 0,01 y 0,5 kg por ha.

35 Las combinaciones de principio activo según la invención pueden aplicarse tanto antes como después del despunte de las plantas, es decir, en el procedimiento de preemergencia y postemergencia.

Los protectores que van a utilizarse según la invención pueden usarse, dependiendo de sus propiedades, para el

tratamiento previo de la semilla de las plantas de cultivo (desinfección de las semillas) o incorporarse antes de la siembra en los surcos de siembra o aplicarse por separado antes del herbicida o aplicarse junto con el herbicida antes o después del despunte de las plantas.

5 La buena tolerancia por parte de las plantas de los principios activos en las concentraciones necesarias para el combate de enfermedades de las plantas permite un tratamiento de las partes vegetales áreas, el material para plantar y la semilla, y del suelo.

Los principios activos según la invención son adecuados para aumentar la cosecha. Además, son menos tóxicos y presentan una buena tolerancia por parte de las plantas.

10 Además, los principios activos según la invención también pueden usarse, dado el caso, en determinadas concentraciones y dosis como herbicidas para influir en el crecimiento de las plantas, así como para combatir plagas animales. Dado el caso también pueden utilizarse como productos intermedios y precursores para la síntesis de otros principios activos.

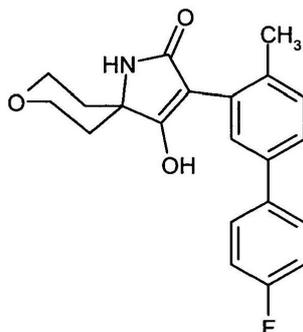
El término principio activo también comprende las combinaciones de principio activo mencionadas.

La preparación y el uso de los principios activos según la invención se deducen de los siguientes ejemplos.

15 **Ejemplos de preparación**

Ejemplo I-1-a-1

Procedimiento A



20 A 1,83 g (15,5 mmol) de terc-butilato de potasio en 6 ml de N,N-dimetilacetamida se añaden gota a gota a 80°C 2,4 g del compuesto según el ejemplo II-1 en 6 ml de N,N-dimetilacetamida y se agita una hora a 80°C.

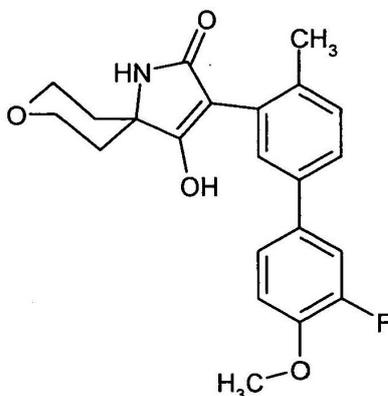
Después de la prueba de cromatografía en capa fina, la mezcla de reacción se añade a 80 ml de agua con hielo y a 0-10°C se lleva a pH 2 con ácido clorhídrico 1 N. El precipitado se filtra con succión, se lava y se seca.

Rendimiento bruto: 2,35 g de polvo beis

25 Después de la separación por HPLC preparativa, el producto se obtiene en un rendimiento: 173 mg (7,7% del teórico), p.f. 94°C

Ejemplo I-1-a-2

Procedimiento A

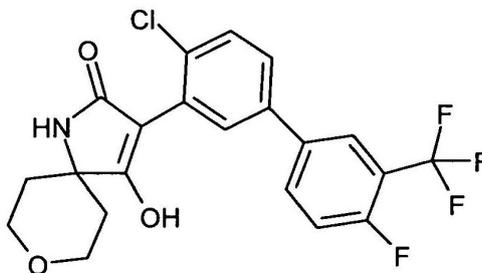


30 A 1,3 g (10,5 mmol) de terc-butilato de potasio en 4 ml de N,N-dimetilacetamida se añaden gota a gota a 60°C 1,95 g (4,7 mmol) del compuesto según el ejemplo II-2 en 4,0 ml de N,N-dimetilacetamida y se agita una hora a 60°C.

Después de la prueba de cromatografía en capa fina se añade a 80 ml de agua con hielo y a 0-10°C se lleva a pH 2 con ácido clorhídrico 1 N, se filtra con succión, se lava y se seca. La purificación se realizó por cromatografía en columna de gel de sílice con ácido acético-éster etílico como eluyente.
Rendimiento: 0,92 g (48,8% del teórico), p.f. 177°C

5 **Ejemplo I-1-a-24**

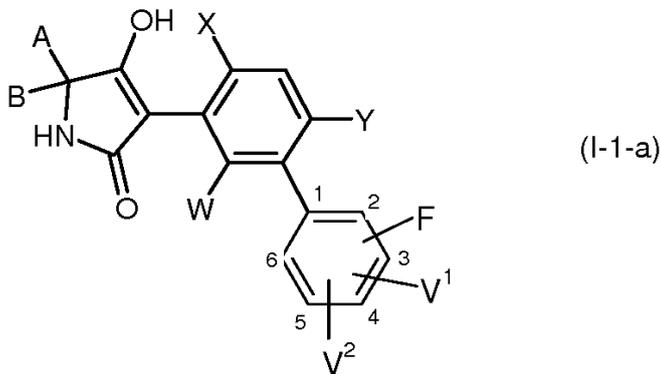
Procedimiento C

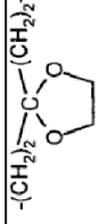
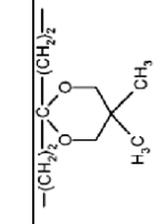


10 Se disponen 0,717 g del compuesto según el ejemplo I-1'-a-1, 0,448 g de ácido 4-fluoro-3-trifluorometilfenilborónico y 0,8 g de carbonato sódico en 15 ml de agua, se añaden 0,05 g de nitrato de paladio (II) dihidratado y se agita 20 min a 144°C en el microondas. Después de enfriarse se acidifica con ácido clorhídrico diluido y se filtra con succión.

Se realiza una separación por MPLC en gel de sílice con ciclohexano + 50-80% de éster etílico de ácido acético como gradientes de elución.
Rendimiento: 0,31 g (34% del teórico), p.f. 257°C

15 Los siguientes compuestos de fórmula (I-1-a) se obtienen en analogía a los ejemplos (I-1-a-1) y (I-1-a-2) y según las indicaciones generales para la preparación:



Ejemplo nº	W	X	Y	F	V ¹	V ²	A	B	P.f. °C	Isómero
I-1-a-3	H	CH ₃	H	4	3-F	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		241	-
I-1-a-4	CH ₃	CH ₃	H	4	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		167	-
I-1-a-5	CH ₃	CH ₃	H	4	3-F	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		164	-
I-1-a-6	H	CH ₃	H	3	4-Cl	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		258	-
I-1-a-7	H	CH ₃	H	4	H	H	-CH ₂ -CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₃ -		102	β
I-1-a-8	H	CH ₃	H	4	H	H	-(CH ₂) ₂ -C(CH ₂) ₂ - 		290	-
I-1-a-9	CH ₃	CH ₃	H	4	H	H	-(CH ₂) ₂ -C(CH ₂) ₂ - 		299	-
I-1-a-10	CH ₃	CH ₃	H	4	H	H	-CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -		284	-
I-1-a-11	H	CH ₃	H	4	H	H	-CH ₂ -CHCH ₃ -O-(CH ₂) ₂ -		* 1,11-1,13 (2d, 3H, CHCH ₃) 2,19 (d, 3H, Ar-CH ₃) 3,72-4,06 (3m, 3H, O-CH ₂ , O-CH-CH ₃) 7,61-7,66 (m, 2H, Ar-H)	β
I-1-a-12	CH ₃	CH ₃	H	4	H	H	-CH ₂ -CHCH ₃ -O-(CH ₂) ₂ -		168	β
I-1-a-13	H	Cl	H	4	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		279	-
I-1-a-14	H	CH ₃	H	4	3-CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		160	-
I-1-a-15	CH ₃	CH ₃	H	4	3-CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		163	-

(continuación)

Ejemplo nº	W	X	Y	F	V ¹	V ²	A	B	P.f. °C	Isómero
I-1-a-16	H	CH ₃	H	4	3-Cl	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		200	-
I-1-a-17	H	Cl	H	4	3-Cl	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		160	-
I-1-a-18	H	CH ₃	H	4	3-OCH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		141	-
I-1-a-19	H	Cl	H	4	3-CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		254	-
I-1-a-20	CH ₃	CH ₃	H	4	3-Cl	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		298	-
I-1-a-21	H	Cl	H	4	3-F	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		273	-
I-1-a-22	H	CH ₃	H	4	3-CF ₃	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		210	-
I-1-a-23	CH ₃	CH ₃	H	4	3-CF ₃	H	-(CH ₂) ₂ -C-(CH ₂) ₂ -		262	-
I-1-a-24	H	Cl	H	4	3-CF ₃	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		257	-
I-1-a-25	CH ₃	CH ₃	H	4	3-F	5-F	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		267	-
I-1-a-26	CH ₃	CH ₃	H	4	2-CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		* 1,25-1,34 (m, 2H, CH ₂); 2,14 (s, 3H, Ar-CH ₃); 3,67-3,75 (m, 2H-O-CH ₂); 6,88-6,9 (m, 1H, Ar-H)	-
I-1-a-27	H	Cl	H	4	2-CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		* 1,25-1,32 (m, 2H, OCH ₂); 2,28 (s, 3H, Ar-CH ₃); 3,88-3,87 (m, 2H, O-CH ₂); 7,48 (d, 1H, Ar-H)	-
I-1-a-28	H	CH ₃	H	4	3-F	5-F	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		* 2,20 (s, 3H, Ar-CH ₃); 3,68-3,75 (m, 2H, O-CH ₂); 3,85-3,89 (m, 2H, O-CH ₂); 7,29-7,31 (d, 1H, Ar-H)	-
I-1-a-29	H	CH ₃	H	4	2-F	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		* 1,25-1,32 (m, 2H, CH ₂); 2,21 (s, 3H, Ar-CH ₃); 3,84-3,88 (m, 2H-OCH ₂); 7,49-7,55 (m, 1H, Ar-H)	-

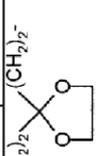
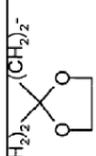
(continuación)

Ejemplo nº	W	X	Y	F	V ¹	V ²	A	B	P. f. °C	Isómero
I-1-a-30	H	Cl	H	4	3-F	5-F	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		300	-
I-1-a-31	H	CH ₃	H	4	2-CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		* 1,25-1,31 (m, 2H, CH ₂); 2,21, 2,26 (2s, cada uno 3H, Ar-CH ₃); 3,84-3,87 (m, 2H, O-CH ₂); 7,00-7,05 (m, 2H, Ar-H)	-
I-1-a-32	H	Cl	H	4	3-OCH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		226	-
I-1-a-33	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		298	-
I-1-a-34	CH ₃	CH ₃	H	4	2-F	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		215	-
I-1-a-35	H	Cl	H	4	2-F	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		* 1,25-1,33 (m, 2H, CH ₂); 3,66-3,73 (m, 2H, O-CH ₂); 3,84-3,87 (m, 2H, OCH ₂); 7,40-7,41 (m, 1H, Ar-H)	-
I-1-a-36	H	CH ₃	H	3	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		138	-
I-1-a-37	CH ₃	CH ₃	H	3	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		147	-
I-1-a-38	H	CH ₃	H	3	5-F	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		230	-
I-1-a-39	CH ₃	CH ₃	H	3	5-F	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		163	-
I-1-a-40	H	Cl	H	2	5-F	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -			-
I-1-a-41	H	Cl	H	3	5-F	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		276	-
I-1-a-42	H	CH ₃	H	2	5-F	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		* 1,25-1,33 (m, 2H, -CH ₂); 2,21 (s, 3H, Ar-CH ₃); 3,68-3,74 (m, 2H, OCH ₂); 7,15-7,21 (m, 1H, Ar-H)	-
I-1-a-43	H	CH ₃	H	3	4-CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		156	-
I-1-a-44	CH ₃	CH ₃	H	3	4-CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		191	-
I-1-a-45	H	Cl	H	3	4-CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		215	-

(continuación)

Ejemplo nº	W	X	Y	F	V ¹	V ²	A	B	P.f. °C	Isómero
I-1-a-46	H	CH ₃	H	4	H	H	-CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -		259	-
I-1-a-47	H	Cl	H	4	H	H	-CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -		272	-
I-1-a-48	CH ₃	CH ₃	H	4	H	H	-CH ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₃ -		263	cis
I-1-a-49	H	CH ₃	H	4	H	H	-CH ₂ -CHOCH ₃ (CH ₂) ₃ -		248	cis
I-1-a-50	H	CH ₃	H	4	H	H	-CH ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₃ -		192	trans
I-1-a-51	CH ₃	CH ₃	H	4	H	H	-CH ₂ -CHOCH ₂ H ₅ -(CH ₂) ₃ -		162	cis/trans
I-1-a-52	H	CH ₃	H	4	H	H	-(CH ₂) ₅ -		243	-
I-1-a-53	CH ₃	CH ₃	H	4	H	H	-(CH ₂) ₅ -		286	-
I-1-a-54	CH ₃	CH ₃	H	4	H	H	-CH ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₃ -		264	trans
I-1-a-55	CH ₃	CH ₃	H	4	H	H	-CH ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		230	cis/trans aprox. 1:1
I-1-a-56	H	CH ₃	H	4	H	H	-CH ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		* 2,19 (s, 3H, Ar-CH ₃); 3,24, 3,25 (2s, juntos 3H, OCH ₃); 7,42, 7,45 (m, 1H, Ar-H)	cis/trans aprox. 1:1
I-1-a-57	CH ₃	CH ₃	H	4	H	H	-CH ₂ -CH-(CH ₂) ₂ - O— (CH ₂) ₂ -OCH ₃		225-227	cis
I-1-a-58	CH ₃	CH ₃	H	4	H	H	-CH ₂ -CH-(CH ₂) ₂ - O— (CH ₂) ₂ -OCH ₃		** 2,25 (pseudo-d, 3H, Ar CH ₃); 4,22 (m, 1H, CH O-(CH ₂) ₂ -O)	trans
I-1-a-59	H	CH ₃	H	4	3-F	H	-CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -		246	-
I-1-a-60	CH ₃	CH ₃	H	4	3-F	H	-CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -		273	-
I-1-a-61	H	Cl	H	4	3-Cl	H	-CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -		269	-

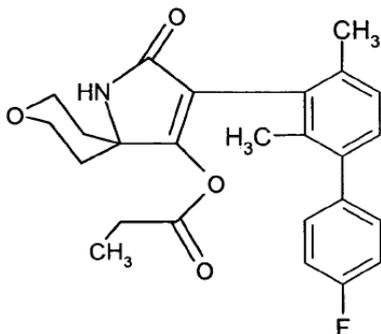
(continuación)

Ejemplo nº	W	X	Y	F	V ¹	V ²	A	B	P.f. °C	Isómero
I-1-a-62	H	CH ₃	H	4	3-F	H	-		269	-
I-1-a-63	H	CH ₃	H	4	3-Cl	H	-		250	-
I-1-a-64	H	CH ₃	H	4	2-F	3-F	-CH ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	-	* 2,22 (s, 3H, ArCH ₃) 3,84-3,88 (m, 2H, O-CH ₂) 7,26-7,44 (m, 6H, ArH)	
I-1-a-65	CH ₃	CH ₃	H	4	2-F	3-F	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	-		
I-1-a-66	CH ₃	CH ₃	H	4	2-F	5-F	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	-	* 2,14 (s, 3H, ArCH ₃) 7,05 (d, 1H, ArH) 7,16 (d, 1H, ArH)	
I-1-a-67	H	Cl	H	4	2-F	5-F	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	-		
I-1-a-68	H	CH ₃	H	4	2-F	3-F	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	-	* 2,22 (s, 3H, ArCH ₃) 3,68-3,76 (m, 2H, O-CH ₂) 7,29-7,37 (m, 4H, ArH)	
I-1-a-69	CH ₃	CH ₃	H	4	2-F	3-F	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	-	* 2,16 (2s, cada uno 3H, ArCH ₃) 3,65-3,72 (m, 2H, O-CH ₂) 7,07-7,11 (m, 2H, ArH)	
I-1-a-70	H	Cl	H	4	2-F	3-F	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	-		

(continuación)

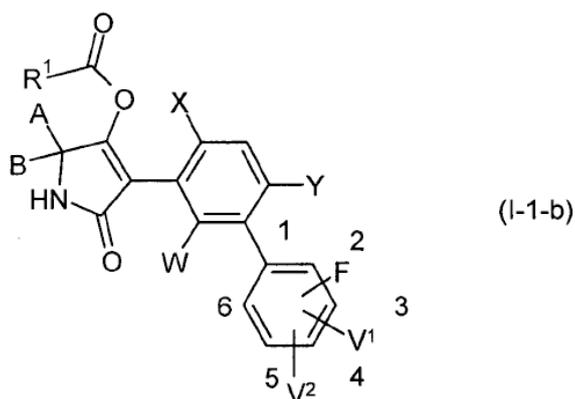
Ejemplo nº	W	X	Y	F	V ¹	V ²	A	B	P.f. °C	Isómero
* RMN ¹ H (400 MHz, d ₆ -DMSO): desplazamiento δ en ppm										

Ejemplo (I-1-b-1)



5 A 0,78 g (2 mmol) del compuesto según ejemplo (I-1-a-4) en 50 ml de éster etílico de ácido acético se añaden 0,28 ml (2 mmol) de trietilamina y 20 mg de 4-N,N-dimetilaminopiridina. A reflujo se añaden gota a gota 0,19 g (2 mmol) de cloruro de ácido propiónico en 5 ml de éster acético. Después de finalizar la reacción (control por capa fina), la mezcla de reacción se concentra por evaporación a vacío y el residuo se purifica mediante cromatografía de fase inversa en el sistema de eluyentes agua/acetronitrilo. Se obtienen 0,5 g (\cong 58% del teórico), p.f. 234°C.

Los siguientes compuestos de fórmula (I-1-b) se obtienen en analogía al ejemplo (I-1-b-1) y según las indicaciones generales para la preparación:

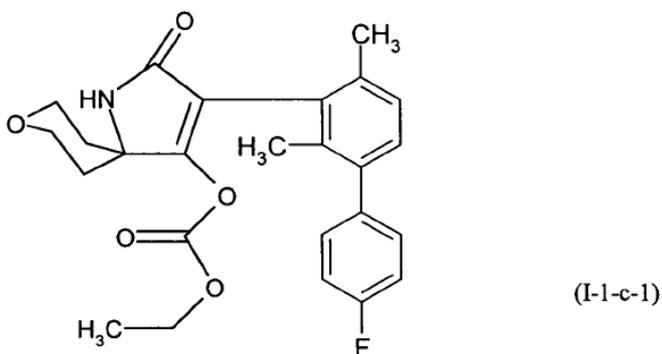


10

Ejemplo n°	W	X	Y	F	V ¹	V ²	A	B	R ¹	P.f. °C	Isómero
I-1-b-2	CH ₃	CH ₃	H	4	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		CH ₃	160	-
I-1-b-3	CH ₃	CH ₃	H	4	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		i-C ₃ H ₇	219	-
I-1-b-4	H	Cl	H	4	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		i-C ₃ H ₇	226	-
I-1-b-5	H	CH ₃	H	4	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		CH ₃	249	-
I-1-b-6	H	CH ₃	H	4	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		i-C ₃ H ₇	249	-
I-1-b-7	CH ₃	CH ₃	H	4	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -			233	-
I-1-b-8	H	CH ₃	H	4	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		4-Cl-Ph*	203	-
I-1-b-9	H	CH ₃	H	4	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -			207	-
I-1-b-10	CH ₃	CH ₃	H	4	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		4-Cl-Ph*	242	-

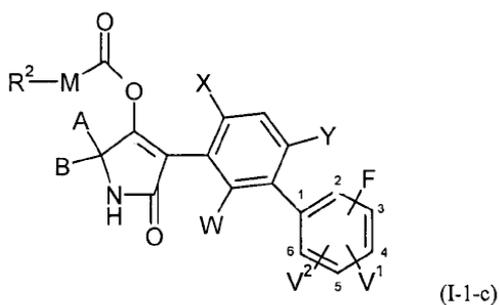
* Ph = fenilo

Ejemplo (I-1-c-1)



5 A 0,78 g (2 mmol) del compuesto según ejemplo (I-1-a-4) en 30 ml de diclorometano se añaden 0,28 ml (2 mmol) de trietilamina. A aproximadamente 30°C se añaden gota a gota 0,19 ml (2 mmol) de éster etílico de ácido clorofórmico en 5 ml de diclorometano y se agita a 30-40°C. Después de finalizar la reacción (control por capa fina), la mezcla de reacción se concentra por evaporación a vacío y el residuo se purifica por cromatografía de fase inversa en el sistema de eluyentes agua/acetonitrilo. Se obtienen 0,18 g (\cong 20% del teórico), p.f. 206°C.

Los siguientes compuestos de fórmula (I-1-c) se obtienen en analogía al ejemplo (I-1-c-1) y según las indicaciones generales para la preparación:

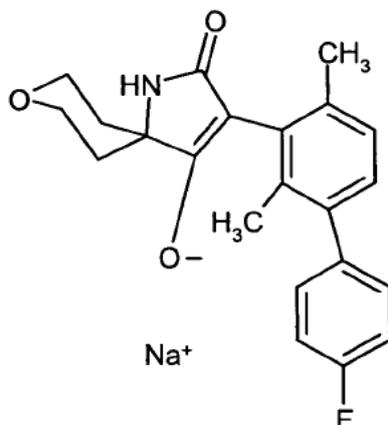


10

Ejemplo nº	W	X	Y	F	V ¹	V ²	A	B	M	R ²	P.f. °C	Isómero
I-1-c-2	CH ₃	CH ₃	H	4	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		O	CH ₃	242	-
I-1-c-3	H	Cl	H	4	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		O	CH ₃	230	-
I-1-c-4	H	Cl	H	4	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		O	C ₂ H ₅	205	-
I-1-c-5	H	CH ₃	H	4	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		O	C ₂ H ₅	200	-
I-1-c-6	H	CH ₃	H	4	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		O	*Ph-CH ₂ -	188	-
I-1-c-7	CH ₃	CH ₃	H	4	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		O	*Ph-CH ₂ -	144	-

* Ph = fenilo

Ejemplo (I-1-f-1)

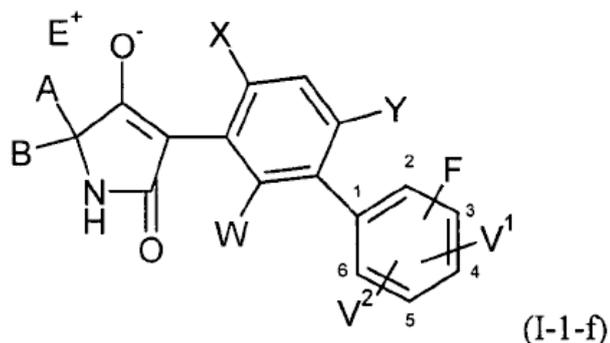


Se disponen 3 ml de solución cáustica 1 N y 7 ml de agua, luego se añaden en porciones 1,1 g del compuesto según el ejemplo I-1-a-4, se disuelve, luego se evapora en rotavapor hasta sequedad.

5 Rendimiento: 1 g (80% del teórico)

RMN ¹H (400 MHz, d₆-DMSO): δ = 1,09-1,16 (m, 2H, CH₂), 1,91-2,00 (m, 2H, CH₂), 2,02, 2,217 (2s, cada uno 3H, Ar-CH₃), 3,55-3,63 (m, 2H, OCH₂), 3,78-3,84 (m, 2H-O-CH₂), 6,75-6,77 (d, 1H, ArH), 6,90-6,95 (m, 1H, Ar-H), 7,15-7,20 (m, 2H, Ar-H), 7,23-7,28 (m, 2H, Ar-H) ppm.

10 Los siguientes compuestos de fórmula (I-1-f) se obtienen en analogía al ejemplo (I-1-f-1) y según las indicaciones generales para la preparación:



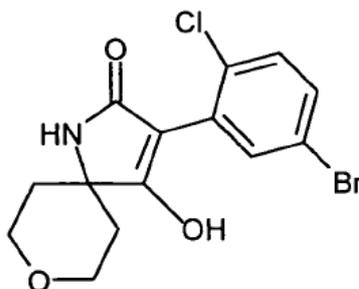
Ejemplo n°	W	X	Y	F	V ¹	V ²	A	B	E	Datos de RMN	Isómero
I-1-f-2	CH ₃	CH ₃	H	4	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		K ⁺	* 2,01, 2,16 (2s, cada uno 3H, Ar-CH ₃) 3,55-3,63 (m, 2H, OCH ₂) 6,75-6,77 (m, 1H, Ar-H) 6,89-6,91 (m, 1H, Ar-H)	
I-1-f-3	H	CH ₃	H	4	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		Na ⁺	* 1,90-1,98 (m, 2H, CH ₂) 2,23 (s,3H, Ar-CH ₃) 3,56-3,63 (m, 2H, OCH ₂) 7,02-7,08 (m, 2H, Ar-H)	

(continuación)

Ejemplo n°	W	X	Y	F	V ¹	V ²	A	B	E	Datos de RMN	Isómero
I-1-f-4	H	CH ₃	H	4	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		K ⁺	* 1,90-1,97 (m, 2H, <u>CH₂</u>) 2,23 (s, 3H, Ar- <u>CH₃</u>) 3,56-3,62 (m, 2H, O <u>CH₂</u>) 7,01-7,07 (m, 2H, Ar- <u>H</u>)	
I-1-f-5	H	Cl	H	4	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		Na ⁺	* 1,88-1,96 (m, 2H, <u>CH₂</u>) 3,56-3,62 (m, 2H, O- <u>CH₂</u>) 7,56-7,61 (m, 3H, Ar- <u>H</u>)	

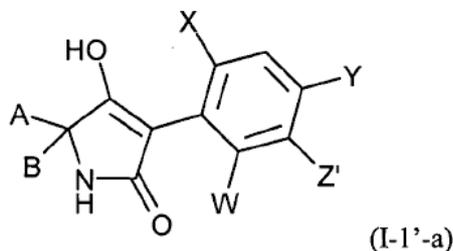
* RMN ¹H (400 MHz, d₆-DMSO): desplazamiento δ en ppm

Ejemplo (I-1'-a-1)

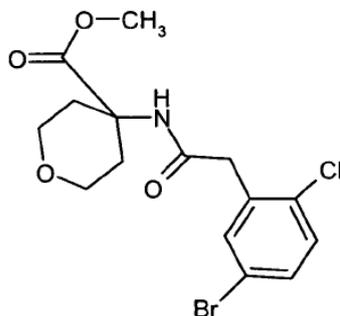


- 5 Se disponen 14,1 g de terc-butolato de potasio en 50 ml de N,N-dimetilacetamina, a 50°C se añaden gota a gota 22,3 g del compuesto según el ejemplo II-1'-1 disueltos en 50 ml de DMA y se agita 1 h a 50°C. La mezcla de reacción se vierte sobre agua con hielo, se acidifica con ácido clorhídrico y se filtra con succión. Solo se lava varias veces con agua y finalmente se suspende 2x en MTBE y se filtra con succión. Las aguas madres se filtran de nuevo después de 4 días y se lavan con MTBE.
- 10 Rendimiento: 20 g (98% del teórico), p.f. 143°C
MTBE = éter metil-terc-butílico

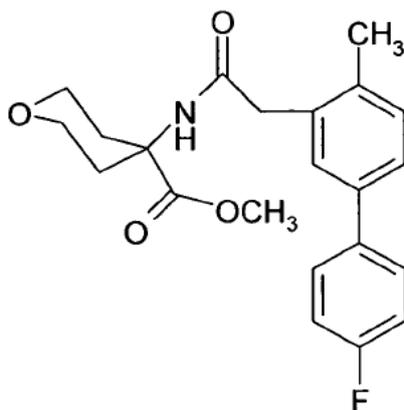
Los siguientes ejemplos de fórmula (I-1'-a) se obtienen en analogía al ejemplo (I-1'-a-1) y según las indicaciones generales para la preparación en la bibliografía citada al principio



Ejemplo n°	W	X	Y	Z'	P.f. °C
I-1-a-2	H	CH ₃	H	Br	152
I-1-a-3	CH ₃	CH ₃	H	Br	184

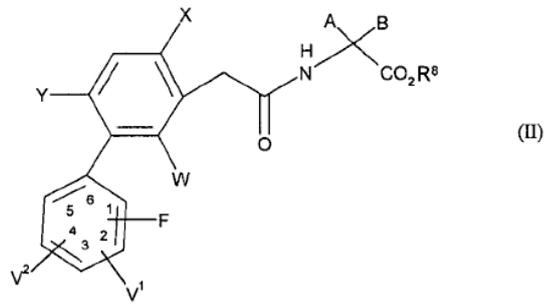
Ejemplo (II-1'-1)

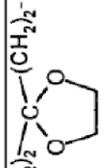
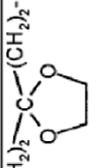
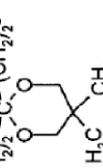
- 5 Se agitan 24,9 g de ácido 2-cloro-5-bromo-fenilacético en 36,5 ml de cloruro de tionilo a 80°C hasta finalizar el desprendimiento de gas y finalmente se concentra. El residuo se recoge en tolueno y de nuevo se evapora en rotavapor (= cloruro de ácido). Se disponen 21,5 g de clorhidrato de éster metílico de ácido 4-amino-tetrahidropirano-4-carboxílico en 80 ml de éster acético, a 0°C se añaden 110 ml de sosa cáustica y a continuación simultáneamente con agitación rápida se completa el cloruro de ácido hasta 100 ml con éster acético y la sosa cáustica restante se añade gota a gota. Después de finalizar la reacción, el producto se filtra con succión (1). El filtrado se extrae con agitación con agua y éster acético, la fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio, se filtra y se concentra. El residuo se agita en poco éster acético y se filtra con succión (2).
10 Rendimiento 1 + 2: 22,7 g (=58% del teórico), p.f. 151°C

Ejemplo II-1

- 15 Se disponen bajo argón 3,23 g de clorhidrato de éster metílico de ácido 4-amino-tetrahidropirano-4-carboxílico (16,5 mmol) y 75 ml de tetrahidrofurano anhidro.
A 20°C se añaden gota a gota 4,6 ml (33 mmol) de trietilamina.
Se agita 5 minutos y se mezcla a 20°C con 4,2 g de ácido 2-metil-5-(4-fluorofenil)-fenilacético (15 mmol). Después de 15 minutos se añaden gota a gota 3,45 ml de trietilamina (25 mmol) e inmediatamente después 0,93 ml de fosforoxicluro (10 mmol), la disolución deberá hervir moderadamente. Se agita 30 minutos a reflujo.
20 Después del control por cromatografía de capa fina, el disolvente se evapora en rotavapor y se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice (diclorometano:éster etílico de ácido acético = 3:1).
Rendimiento: 2,19 g (33% del teórico), p.f. 113°C

Los siguientes compuestos de fórmula (II) se obtienen en analogía al ejemplo (II-1) y según las indicaciones generales para la preparación:



Ejemplo nº	W	X	Y	F	V ¹	V ²	A	B	R ^b	P.f. °C	Isómero
II-2	H	CH ₃	H	4	3-F	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		CH ₃	117	-
II-3	CH ₃	CH ₃	H	4	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		CH ₃	66	-
II-4	CH ₃	CH ₃	H	4	3-F	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		CH ₃	Cera	-
II-5	H	CH ₃	H	3	4-Cl	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		CH ₃	176	-
II-6	H	CH ₃	H	4	H	H	-CH ₂ -CHCH ₃ -O-(CH ₂) ₂ -		CH ₃	Sólido vítreo	β
II-7	CH ₃	CH ₃	H	4	H	H	-CH ₂ -CHCH ₃ -O-(CH ₂) ₂ -		CH ₃	75	β
II-8	H	CH ₃	H	4	H	H	-(CH ₂) ₂ -C(CH ₂) ₂ - 		CH ₃	89	-
II-9	CH ₃	CH ₃	H	4	H	H	-(CH ₂) ₂ -C(CH ₂) ₂ - 		CH ₃	68	-
II-10	CH ₃	CH ₃	H	4	H	H	-(CH ₂) ₂ -C(CH ₂) ₂ - 		CH ₃	121	-
II-11	H	Cl	H	4	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		CH ₃	Aceite	-
II-12	H	CH ₃	H	4	H	H	-CH ₂ -CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₃ -		CH ₃	125	β
II-13	CH ₃	CH ₃	H	4	H	H	-CH ₂ -CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₃ -		CH ₃	62	β
II-14	H	CH ₃	H	4	H	H	-CH ₂ -CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₃ -		CH ₃	Resina	Mixto
II-15	CH ₃	CH ₃	H	4	H	H	-CH ₂ -CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₃ -		CH ₃	Resina	Mixto
II-16	H	CH ₃	H	4	H	H	-(CH ₂) ₅ -		CH ₃	137	-

(continuación)

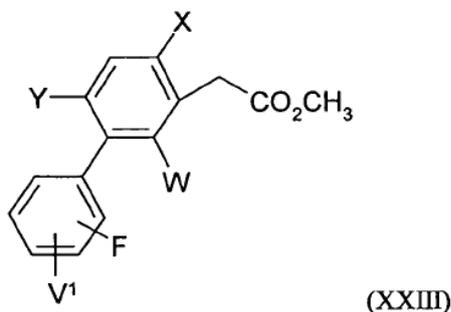
Ejemplo nº	W	X	Y	F	V ¹	V ²	A	B	R ⁸	P. f. °C	Isómero
II-17	CH ₃	CH ₃	H	4	H	H	-(CH ₂) ₅ -		CH ₃	145	-
II-18	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		CH ₃	158	-
II-19	CH ₃	CH ₃	H	4	H	H	-CH ₂ -CH-(CH ₂) ₃ - O-(CH ₂) ₂ -OCH ₃		CH ₃	* 3,23, 3,24 (2s, juntos 3H, OCH ₃), 3,53 (s, 3H, CO ₂ CH ₃), 7,02-7,07 (m, 1H, Ar-H)	cis:trans aprox. 2:1
II-20	H	CH ₃	H	4	H	H	-CH ₂ -CH-(CH ₂) ₃ - O-(CH ₂) ₂ -OCH ₃		CH ₃	* 2,27, 2,29 (2s, juntos 3H, Ar-CH ₃), 3,21 (2s, juntos 3H, OCH ₃), 3,53 (2s, juntos 3H, CO ₂ CH ₃), 7,20-7,26 (m, 3H, ArH)	cis:trans aprox. 1:1
II-21	H	Cl	H	4	H	H	-CH ₂ -CH-(CH ₂) ₃ - O-(CH ₂) ₂ -OCH ₃		CH ₃	* 3,22, 3,23 (2s, juntos 3H, OCH ₃), 3,35-3,49 (m, 4H, O-CH ₂ -CH ₂ -O), 3,53, 3,54 (2s, juntos 3H, CO ₂ CH ₃), 7,25-7,30 (m, 2H, Ar-H)	cis:trans aprox. 1:1
II-22	H	Cl	H	4	H	H	-CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -		CH ₃	Aceite	-
II-23	CH ₃	CH ₃	H	4	H	H	-CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -		CH ₃	Cera	-
II-24	H	CH ₃	H	4	H	H	-CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -		CH ₃	111	-
II-25	CH ₃	CH ₃	H	4	H	H	-CH ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₃ -		C ₂ H ₅	Aceite	cis:trans aprox. 1:1
II-26	H	CH ₃	H	4	H	H	-CH ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₃ -		C ₂ H ₅	Aceite	cis:trans aprox. 1:1
II-27	CH ₃	CH ₃	H	4	H	H	-CH ₂ -CH-(CH ₂) ₂ - O-(CH ₂) ₂ -OCH ₃		C ₂ H ₅	* 3,66 (m, 2H, CH ₂ -Ar), 4,03 (m, 1H, CHO-(CH ₂) ₂), 4,15 (a, 2H, O-CH ₂ -CH ₃)	cis

(continuación)

Ejemplo nº	W	X	Y	F	V ¹	V ²	A	B	R ⁸	P.f. °C	Isómero
II-28	CH ₃	CH ₃	H	4	H	H	-CH ₂ -CH-(CH ₂) ₂ - O-(CH ₂) ₂ -OCH ₃		C ₂ H ₅	* 3,66 (m, 2H, CH ₂ -A), 4,15 (m, 3H, O-CH ₂ -CH ₃ , CH ₂ -O-(CH ₂) ₂ -)	trans

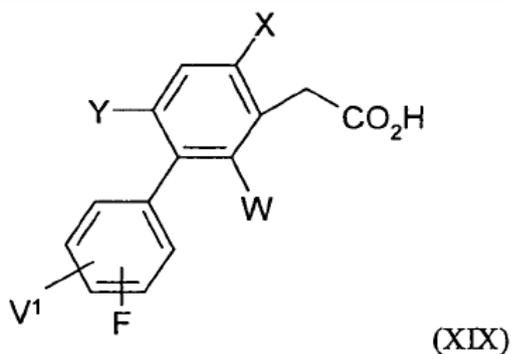
* RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): desplazamiento δ en ppm

Los siguientes nuevos compuestos de fórmula (XIX) y (XXIII) se obtienen en analogía a los procedimientos descritos en el documento WO 2005/016873 para la preparación de compuestos de fórmula (XIX) y (XXIII):



Ejemplo nº	W	X	Y	F	V ¹	P.f. °C
XXIII-1	H	CH ₃	H	4	3-F	* Aceite
XXIII-2	H	CH ₃	H	3-F	4-Cl	* Aceite
XXIII-3	CH ₃	CH ₃	H	4-F	3-F	* Aceite
XXIII-4	CH ₃	CH ₃	H	3-F	4-Cl	* Aceite

* Los compuestos se saponificaron directamente a los compuestos (XIX) sin más caracterización.



Ejemplo nº	W	X	Y	F	V ¹	RMN ¹ H
XIX-1	H	CH ₃	H	4	3-F	* 2,28 (s, 3H, Ar-CH ₃) 3,65 (s, 2H, CH ₂) 7,25 (d, 1H, Ar-H)
XIX-2	H	CH ₃	H	3	4-Cl	* 2,28 (s, 3H, Ar-CH ₃) 3,66 (s, 2H, Ar-CH ₂) 7,27 (d, 2H, Ar-H) 7,47-7,50 (m, 1H, Ar-H)
XIX-3	CH ₃	CH ₃	H	4	3-F	* 2,13 (s, 3H, Ar-CH ₃) 2,31 (s, 3H, Ar-CH ₃) 3,68 (s, 2H, CH ₂) 6,98 (d, 1H, Ar-H) 7,39-7,46 (m, 1H, Ar-H)
XIX-4	CH ₃	CH ₃	H	3	4-Cl	* 2,13 (s, 3H, Ar-CH ₃) 2,31 (s, 3H, Ar-CH ₃) 3,68 (s, 2H, Ar-CH ₂) 7,00 (d, 1H, Ar-H) 7,08-7,12 (m, 2H, Ar-H) 7,25-7,28 (m, 1H, Ar-H) 7,59 (t, 1H, Ar-H)

* RMN ¹H (400 MHz, d₆-DMSO): desplazamiento δ en ppm

Determinación de los valores de logP

La determinación de los valores de logP especificados en la tabla se realizó según la directiva de la CEE 79/831, anexo V.A8, mediante HPLC (cromatografía líquida de alta resolución) en una columna de fase inversa (C18). Temperatura: 43°C

Eluyentes para la determinación en el intervalo ácido (pH 2,3): 0,1% de ácido fosfórico acuoso, acetonitrilo; gradiente lineal del 10% acetonitrilo al 90% de acetonitrilo.

5 El calibrado se realizó con alcan-2-onas sin ramificar (con 3 a 16 átomos de carbono) cuyos valores de logP son conocidos (determinación de los valores de logP mediante los tiempos de retención mediante interpolación lineal entre dos alcanoles sucesivos).

Los valores de lambda máxima se determinaron mediante los espectros UV de 200 nm a 400 nm en los máximos de las señales cromatográficas.

Ejemplos de aplicación

10 Ejemplo A: Aumento de la penetración en la planta por sales de amonio o fosfonio y aumento sinérgico de la penetración en la planta por sales de amonio/fosfonio en combinación con promotores de la penetración

En este ensayo se midió la penetración de principios activos a través de cutículas enzimáticamente aisladas de hojas de manzano.

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

- 15 - inicialmente se marcaron en la parte inferior con colorante y se llenaron discos de hojas punzonados mediante infiltración a vacío con una disolución de pectinasa tamponada a un valor de pH entre 3 y 4 (0,2 al 2%),
- luego se añadió azida de sodio y
- 20 - los discos de hojas así tratados se dejaron reposar hasta la disolución de la estructura original de la hoja y hasta la sustitución de la cutícula no celular.

Posteriormente solo se usaron las cutículas de las partes superiores de las hojas libres de estomas y pelos. Se lavaron varias veces alternando con agua y una disolución tampón de valor de pH 7. Las cutículas limpias obtenidas se cultivaron finalmente en plaquitas de teflón y se nivelaron y secaron con un chorro de aire suave.

25 En la siguiente etapa, las membranas de cutícula así obtenidas se colocaron en celdas de difusión (= cámaras de transporte) de acero inoxidable para las investigaciones del transporte de membrana. Además, las cutículas se colocaron centradas con unas pinzas sobre los bordes untados con grasa de silicona de las celdas de difusión y se cerraron con un anillo también engrasado. La disposición se eligió de tal manera que la parte exterior morfológica de las cutículas estaba dirigida hacia fuera, es decir, hacia el aire, mientras que la parte interior original estaba orientada hacia el interior de la celda de difusión.

30 Las celdas de difusión estaban llenas de una disolución de etilenglicol al 30%/agua. Para determinar la penetración se aplicaron respectivamente 10 µl de caldo de pulverización de la composición de a continuación sobre la parte exterior de las cutículas. La preparación del caldo de pulverización se realiza con agua de grifo local de dureza de agua media.

35 Después de aplicar los caldos de pulverización, el agua se dejó evaporar, las cámaras se giraron y se colocaron en cubetas termostatzadas en las que la temperatura y la humedad del aire sobre las cutículas podía ajustarse con la capa de pulverización mediante una ligera corriente de aire sobre las cutículas (20°C, 60% de h.r.). Se tomaron alícuotas a intervalos regulares mediante un inyector automático y el contenido de principio activo se determinó con HPLC.

40 Los resultados experimentales se deducen de la siguiente tabla. En el caso de los números especificados se trata de valores promedio de 8 a 10 mediciones. Puede verse claramente que ya el sulfato de amonio solo mejora claramente la penetración y junto con el EMC aparece un efecto sobreañadido (sinérgico).

Tabla A

Principio activo	Penetración después de 24 h / %		
	CE	CE + EMC (1 g/l)	CE + EMC (1 g/l) + SA (1 g/l)
	Ejemplo I-1-a-4 500 ppm en DMF / emulgente W 7:1 (peso/peso)	3	8
EMC = éster metílico de aceite de colza (aplicación formulada como 500 EW, dato de concentración en g de principio activo / l) SA = sulfato de amonio CE = concentrado emulsionable			

Ejemplo 1

Ensayo con *Phaedon* (tratamiento por pulverización con PHAECO)

Disolvente: 78,0 partes en peso de acetona

1,5 partes en peso de dimetilformamida

Emulgente: 0,5 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

Para la preparación de un preparado de principio activo apropiado se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades de disolvente y emulgente especificadas y el concentrado se diluye con agua que contiene emulgente hasta la concentración deseada.

Se pulverizan discos de hojas de col de china (*Brassica pekinensis*) con un preparado de principio activo de la concentración deseada y después de secarse se cubren con larvas de escarabajo de la mostaza (*Phaedon cochleariae*).

Después del tiempo deseado se determina la acción en %. A este respecto, 100% significa que se eliminaron todas las larvas de escarabajo; 0% significa que no se eliminó ninguna larva de escarabajo.

En esta prueba, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran después de 7 d una acción $\geq 80\%$ a una dosis de 500 g/ha: I-1-a-1, I-1-a-2, I-1-a-3, I-1-a-4, I-1-a-5, I-1-a-6, I-1-a-10, I-1-a-11, I-1-a-21, I-1-a-22, I-1-a-23, I-1-a-24, I-1-a-25, I-1-a-28, I-1-a-27, 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-37, I-1-a-38, I-1-a-39, I-1-a-41, I-1-a-52, I-1-b-5, I-1-b-6, I-1-c-3, I-1-c-4, I-1-c-5, I-1-f-1.

En esta prueba, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran después de 7 d una acción $\geq 80\%$ a una dosis de 100 g/ha: I-1-a-7.

Ejemplo 2

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

Disolvente: 78,0 partes en peso de acetona

1,5 partes en peso de dimetilformamida

Emulgente: 0,5 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

Para la preparación de un preparado de principio activo apropiado se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades de disolvente y emulgente especificadas y el concentrado se diluye con agua que contiene emulgente hasta la concentración deseada.

Se pulverizan discos de hojas de maíz (*Zea mays*) con un preparado de principio activo de la concentración deseada y después de secarse se cubren con orugas del gusano cogollero (*Spodoptera frugiperda*).

Después del tiempo deseado se determina la acción en %. A este respecto, 100% significa que se eliminaron todas las orugas; 0% significa que no se eliminó ninguna oruga.

En esta prueba, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran después de 7 d una acción $\geq 80\%$ a una dosis de 500 g/ha: I-1-a-1, I-1-a-3, I-1-a-4, I-1-a-5, I-1-a-6, I-1-a-8, I-1-a-10, I-1-a-11, I-1-a-12, I-1-a-16, I-1-a-17, I-1-a-19, I-1-a-21, I-1-a-25, I-1-a-28, I-1-a-29, I-1-a-30, I-1-a-34, I-1-a-35, I-1-a-38, I-1-a-41, I-1-a-42, I-1-a-50, I-1-a-54, I-1-a-47, I-1-a-51, I-1-a-52, I-1-a-53, I-1-a-55, I-1-b-1, I-1-b-2, I-1-b-3, I-1-b-4, I-1-b-5, I-1-b-6, I-1-c-2, I-1-c-3, I-1-c-4, I-1-c-5, I-1-f-1.

Ejemplo 3

Ensayo con *Myzus* (tratamiento por pulverización con MYZUPE)

Disolvente: 78,0 partes en peso de acetona

1,5 partes en peso de dimetilformamida

Emulgente: 0,5 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

Para la preparación de un preparado de principio activo apropiado se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades de disolvente y emulgente especificadas y el concentrado se diluye con agua que contiene emulgente hasta la concentración deseada.

Se pulverizan discos de hojas de col de china (*Brassica pekinensis*), que están infestadas por todos los estadios del pulgón verde del melocotonero (*Myzus persicae*), con un preparado de principio activo de la concentración deseada.

Después del tiempo deseado se determina la acción en %. A este respecto, 100% significa que se eliminaron todos los pulgones; 0% significa que no se eliminó ningún pulgón.

En esta prueba, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran después de 6 d una acción $\geq 80\%$ a una dosis de 500 g/ha: I-1-a-1, I-1-a-2, I-1-a-3, I-1-a-4, I-1-a-5, I-1-a-6, I-1-a-7, I-1-a-8, I-1-a-9, I-1-a-10, I-1-a-15, I-1-a-16, I-1-a-17, I-1-a-18, I-1-a-20, I-1-a-21, I-1-a-22, I-1-a-23, I-1-a-24, I-1-a-25, I-1-a-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-46, I-1-a-47, I-1-a-48, I-1-a-49, I-1-a-50, I-1-a-51, I-1-a-52, I-1-a-53, I-1-a-54, I-1-a-55, I-1-a-56, I-1-a-11, I-1-a-12, I-1-b-1, I-1-b-2, I-1-b-3, I-1-b-4, I-1-b-5, I-1-b-6, I-1-c-1, I-1-c-2, I-1-c-3, I-1-c-4, I-1-c-5, I-1-f-1.

Ejemplo 4

Ensayo con *Tetranychus*, resistente a OP (tratamiento por pulverización con TETRUR)

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

5 Para la preparación de un preparado de principio activo apropiado se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades de disolvente y emulgente especificadas y el concentrado se diluye con agua que contiene emulgente hasta la concentración deseada.

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

10 Después del tiempo deseado se determina la acción en %. A este respecto, 100% significa que se eliminaron todas las arañas rojas; 0% significa que no se eliminó ninguna araña roja.

15 En esta prueba, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran después de 6 d una acción $\geq 80\%$ a una dosis de 100 g/ha: I-1-a-3, I-1-a-7, I-1-a-8, I-1-a-9, I-1-a-10, I-1-a-12, I-1-a-16, I-1-a-17, I-1-a-21, I-1-a-22, I-1-a-24, I-1-a-25, I-1-a-28, I-1-a-30, 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-43, I-1-a-45, I-1-a-46, I-1-a-47, I-1-a-48, I-1-a-49, I-1-a-50, I-1-a-51, I-1-a-52, I-1-a-53, I-1-a-54, I-1-a-56, I-1-b-5, I-1-b-6, I-1-b-4, I-1-b-1, I-1-b-2, I-1-b-3, I-1-c-1, I-1-c-2, I-1-c-4, I-1-c-5, I-1-f-1.

En esta prueba, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran después de 6 d una acción $\geq 80\%$ a una dosis de 20 g/ha: I-1-a-1, I-1-a-4, I-1-a-5, I-1-a-6.

Ejemplo 5

20 **Ensayo con *Meloidogyne* (tratamiento por pulverización con MELGIN)**
Disolvente: 80 partes en peso de acetona

Para la preparación de un preparado de principio activo apropiado se mezcla 1 parte en peso de principio activo con la cantidad de disolvente especificada y el concentrado se diluye con agua hasta la concentración deseada.

25 Se llenan recipientes con arena, disolución del principio activo, suspensión de huevos y larvas de *Meloidogyne incognita* y semillas de lechuga. Las semillas de lechuga germinan y las plantas se desarrollan. En las raíces se desarrollan las agallas.

Después del tiempo deseado se determina la acción nematocida en % mediante la formación de agallas. A este respecto, 100% significa que no se encontró ninguna agalla; 0% significa que el número de agallas en las plantas tratadas se corresponde con el del control sin tratar.

30 En esta prueba, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran después de 14 d una acción $\geq 80\%$ a una dosis de 20 ppm: I-1-a-22, I-1-a-23, I-1-a-25, I-1-a-28, I-1-a-53, I-1-a-55.

Ejemplo 6

Ensayo con *Aphis gossypii*; (APHIGO G)
Disolvente: 7 partes en peso de dimetilformamida
Emulgente: 2 partes en peso de éter poliglicólico de alquilarilo

35 Para la preparación de un preparado de principio activo apropiado se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades de disolvente y emulgente especificadas y el concentrado se diluye con agua que contiene emulgente hasta la concentración deseada.

Se riegan plantas de algodón (*Gossypium hirsutum*), que están fuertemente infestadas por el pulgón del algodón (*Aphis gossypii*), con un preparado de principio activo de la concentración deseada.

40 Después del tiempo deseado se determina la eliminación en %. A este respecto, 100% significa que se eliminaron todos los pulgones; 0% significa que no se eliminó ningún pulgón.

En esta prueba, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran una acción $\geq 80\%$ a una dosis de 20 ppm después de 10 días:

45 Ejemplo nº I-1-a-4, I-1-a-8, I-1-a-20, I-1-a-21, I-1-a-23, I-1-a-25, I-1-a-33, I-1-a-34, I-1-a-54, I-1-a-55, I-1-b-1, I-1-b-2, I-1-b-3, I-1-c-1, I-1-c-4, I-1-f-1.

Ejemplo 7

Ensayo con *Myzus persicae*; (MIZUPE G)
Disolvente: 7 partes en peso de dimetilformamida
Emulgente: 2 partes en peso de éter poliglicólico de alquilarilo

50 Para la preparación de un preparado de principio activo apropiado se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades de disolvente y emulgente especificadas y el concentrado se diluye con agua que contiene emulgente hasta la concentración deseada.

Se riegan plantas de col (*Brassica oleracea*), que están fuertemente infestadas por el pulgón verde del melocotonero (*Myzus persicae*), con un preparado de principio activo de la concentración deseada.

Después del tiempo deseado se determina la eliminación en %. A este respecto, 100% significa que se eliminaron todos los pulgones; 0% significa que no se eliminó ningún pulgón.

En esta prueba, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran una acción $\geq 80\%$ a una dosis de 20 ppm después de 10 días:

- 5 Ejemplo nº I-1-a-1, I-1-a-3, I-1-a-4, I-1-a-5, I-1-a-11, I-1-a-17, I-1-a-20, I-1-1-a-23, I-1-a-25, I-1-a-33, I-1-a-34, I-1-a-56, I-1-b-2, I-1-b-3, I-1-b-4, I-1-c-2, I-1-c-3, I-1-c-4.

Ejemplo 8

Ensayo con *Tetranychus*, resistente a OP (TETRUR G)

- 10 Disolvente: 7 partes en peso de dimetilformamida
Emulgente: 2 partes en peso de éter poliglicólico de alquilarilo

Para la preparación de un preparado de principio activo apropiado se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades de disolvente y emulgente especificadas y el concentrado se diluye con agua que contiene emulgente hasta la concentración deseada.

- 15 Se riegan plantas de judía (*Phaseolus vulgaris*), que están fuertemente infestadas por todos los estadios de la araña roja común (*Tetranychus urticae*), con un preparado de principio activo de la concentración deseada.

Después del tiempo deseado se determina la acción en %. A este respecto, 100% significa que se eliminaron todas las arañas rojas; 0% significa que no se eliminó ninguna araña roja.

En esta prueba, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran una acción $\geq 80\%$ a una dosis de 20 ppm después de 14 días:

- 20 Ejemplo nº I-1-a-3, I-1-a-5, I-1-a-6, I-1-a-8, I-1-a-11, I-1-a-16, I-1-a-17, I-1-a-20, I-1-a-21, I-1-1-a-23, I-1-a-25, I-1-a-33, I-1-a-34, I-1-a-50, I-1-a-54, I-1-a-55, I-1-b-1, I-1-b-2, I-1-b-3, I-1-b-4, I-1-b-5, I-1-b-6, I-1-c-1, I-1-c-2, I-1-c-3, I-1-c-4, I-1-c-5, I-1-f-1.

Ejemplo 9

Ensayo con *Lucilia cuprina* (LUCICU)

- 25 Disolvente: dimetilsulfóxido

Para la preparación de un preparado de principio activo apropiado se mezcla 1 parte en peso de principio activo con la cantidad de agua especificada y el concentrado se diluye con agua hasta la concentración deseada.

Se cubren recipientes, que contienen carne de caballo que fue tratada con el preparado de principio activo de la concentración deseada, con larvas de *Lucilia cuprina*.

- 30 Después del tiempo deseado se determina la eliminación en %. A este respecto, 100% significa que se eliminaron todas las larvas; 0% significa que no se eliminó ninguna larva.

En esta prueba, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran una acción $\geq 80\%$ a una dosis de 100 ppm: I-1-a-3, I-1-a-4, I-1-a-6, I-1-a-12.

Ejemplo 10

Ensayo con *Boophilus microplus* (inyección de BOOPMI)

- 35 Disolvente: dimetilsulfóxido

Para la preparación de un preparado de principio activo apropiado se mezcla 1 parte en peso de principio activo con la cantidad de disolvente especificada y el concentrado se diluye con disolvente hasta la concentración deseada.

- 40 Se inyecta la disolución del principio activo en el abdomen (*Boophilus microplus*), los animales se pasan a cubetas y se guardan en una habitación climatizada.

Después del tiempo deseado se determina la acción en %. A este respecto, 100% significa que ninguna garrapata había puesto huevos fértiles.

En esta prueba, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran una acción $\geq 80\%$ a una dosis de 20 $\mu\text{g}/\text{animal}$: I-1-a-3, I-1-a-6, I-1-a-12.

- 45 **Ejemplo 11**

Prueba con *Heliothis virescens* - tratamiento de plantas transgénicas

- Disolvente: 7 partes en peso de acetona
Emulgente: 1 parte en peso de éter poliglicólico de alquilarilo

- 50 Para la preparación de un preparado de principio activo apropiado se mezcla 1 parte en peso de principio activo con la cantidad de disolvente especificada y la cantidad de emulgente especificada y el concentrado se diluye con agua hasta la concentración deseada.

Se tratan brotes de soja (*Glycine max*) de la variedad Roundup Ready (marca comercial de Monsanto Comp. USA) mediante inmersión en el preparado de principio activo de la concentración deseada y se cubren con la oruga del

brote del tabaco *Heliothis virescens* mientras que las hojas están todavía húmedas.

Después del tiempo deseado se determina la eliminación de insectos.

Ejemplo 12

5 Ensayo de concentración límite / insectos del suelo - tratamiento de plantas transgénicas
 Insecto de prueba: *Diabrotica balteata* – larvas en el suelo
 Disolvente: 7 partes en peso de acetona
 Emulgente: 1 parte en peso de éter poliglicólico de alquilarilo

10 Para la preparación de un preparado de principio activo apropiado se mezcla 1 parte en peso de principio activo con la cantidad de disolvente especificada, se añade la cantidad de emulgente especificada y el concentrado se diluye con agua hasta la concentración deseada.

El preparado de principio activo se vierte sobre el suelo. En este caso, la concentración del principio activo en el preparado no tiene prácticamente ninguna importancia, solo es decisiva la cantidad en peso de principio activo por unidad de volumen de suelo, que se especifica en ppm (mg/l). Se llenan macetas de 0,25 l con la tierra y éstas se dejan a 20°C.

15 Inmediatamente después de la mezcla, en cada maceta se ponen 5 granos de maíz previamente germinados de la variedad YIELD GUARD (marca comercial de Monsanto Comp. USA). Después de 2 días, en el suelo tratado se colocan los insectos de prueba correspondientes. El grado de acción del principio activo se determina después de otros 7 días mediante recuento de las plantas de maíz despuntadas (1 planta = 20% de acción).

Ejemplo 13: Aumento de la acción por sales de amonio/fosfonio en combinación con promotores de la penetración

20 Ensayo con *Myzus persicae*
 Disolvente: 7 partes en peso de dimetilformamida
 Emulgente: 2 partes en peso de éter poliglicólico de alquilarilo

25 Para la preparación de un preparado de principio activo apropiado se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades de disolvente y emulgente especificadas y el concentrado se diluye con agua hasta la concentración deseada. Para la aplicación con sales de amonio o fosfonio y promotor de la penetración (éster metílico de aceite de colza 500 EW), éstos se añaden respectivamente en una concentración de 1000 ppm del caldo de pulverización.

Se tratan plantas de pimiento (*Capsicum annuum*), que están fuertemente infestadas por el pulgón verde del melocotonero (*Myzus persicae*), mediante pulverización muy húmeda con el preparado de principio activo en la concentración deseada.

30 Después del tiempo deseado se determina la eliminación en %. A este respecto, 100% significa que se eliminaron todos los animales; 0% significa que no se eliminó ningún animal.

Tabla

Principio activo	Concentración (ppm)	Eliminación (%) después de 6 d	+ SA 1000 ppm	+ EMC 1000 ppm	+ SA + EMC cada uno 1000 ppm
I-1-a-1	4	0	15	70	99
	0,8	0	0	0	15
I-1-a-4	4	15	20	5	98
	0,8	0	0	0	5

Ejemplo 14

35 Ensayo con *Aphis gossypii*
 Disolvente: 7 partes en peso de dimetilformamida
 Emulgente: 2 partes en peso de éter poliglicólico de alquilarilo

40 Para la preparación de un preparado de principio activo apropiado se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades de disolvente y emulgente especificadas y el concentrado se diluye con agua que contiene emulgente hasta la concentración deseada. Para la aplicación con sales de amonio o fosfonio y promotores de la penetración (ésteres metílicos de aceite de colza 500 EW), éstos se añaden respectivamente en una concentración de 1000 ppm de principio activo del caldo de pulverización.

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

Después del tiempo deseado se determina la eliminación en %. A este respecto, 100% significa que se eliminaron todos los pulgones; 0% significa que no se eliminó ningún pulgón.

Tabla

Principio activo	Concentración (ppm)	Eliminación (%) después de 6 d	+ SA 1000 ppm	+ EMC 1000 ppm	+ SA + EMC cada uno 1000 ppm
I-1-a-1	20	0	5	15	80
	4	0	0	0	60

Ejemplo 15

Acción herbicida en la preemergencia

5 Se ponen semillas de plantas de malas hierbas o de cultivo mono y dicotiledóneas en macetas de fibra de madera en tierra arcillosa arenosa y se cubren con tierra. Los compuestos de prueba formulados en forma de polvos humectables (PH) se aplican entonces como suspensión acuosa con una dosis de agua calculada de 600 l/ha con adición de 0,2% de humectante en distintas dosificaciones sobre la superficie de la tierra de cubierta.

10 Después del tratamiento, las macetas se colocan en un invernadero y se mantienen en buenas condiciones de crecimiento para la plantas de prueba. La evaluación visual de los daños del despunte en las plantas experimentales se realiza después de un tiempo experimental de 3 semanas en comparación con los controles sin tratar (acción herbicida en porcentaje: 100% de la acción = las plantas se han muerto, 0% de acción = como las plantas de control).

15 Los siguientes compuestos muestran, además de los compuestos previamente mencionados, en la preemergencia con 320 g/ha de principio activo una acción \geq 80% contra *Echinochloa crus-galli* y *Setaria viridis*: I-1-a-3, I-1-a-7, I-1-a-46, I-1-a-47, I-1-a-48, I-1-a-50, I-1-a-51, I-1-a-53, I-1-a-55.

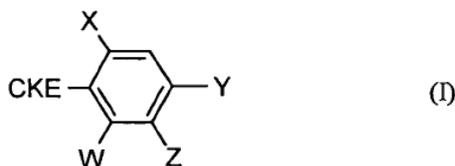
Acción herbicida en la postemergencia

20 Se ponen semillas de plantas de malas hierbas o de cultivo mono y dicotiledóneas en macetas de fibra de madera en tierra arcillosa arenosa, se cubren con tierra y se cultivan en un invernadero a buenas condiciones de crecimiento. 2-3 semanas después de la siembra, las plantas experimentales se tratan en el estadio de hoja 1. Los compuestos de prueba formulados como polvos humectables (PH) se pulverizan en distintas dosificaciones con una dosis de agua calculada de 600 l/ha con adición de 0,2% de humectante sobre las partes vegetales verdes. Después de aproximadamente 3 semanas de tiempo de reposo de las plantas experimentales en el invernadero a condiciones de crecimiento óptimas se evalúa visualmente la acción de los preparados en comparación con los controles sin tratar (acción herbicida en porcentaje: 100% de acción = las plantas se han muerto, 0% de acción = como las plantas de control).

25 Además de los compuestos mencionados previamente, los siguientes compuestos muestran en la preemergencia con 80 g/ha una acción \geq 80% contra *Echinochloa crus-galli* y *Setaria viridis*: I-1-a-7, I-1-a-11, I-1-a-16, I-1-a-17, I-1-a-18, I-1-a-50, I-1-a-51, I-1-a-54.

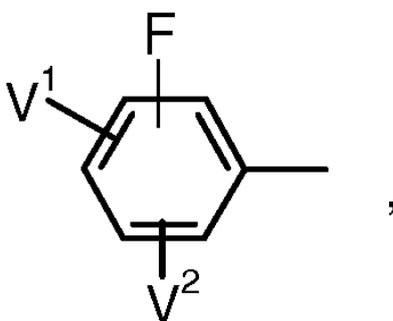
REIVINDICACIONES

1. Compuestos de fórmula (I)

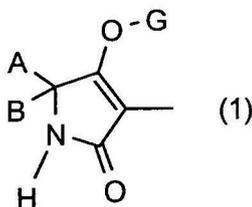


en la que

- 5 W representa hidrógeno o metilo,
 X representa cloro o metilo,
 Y representa hidrógeno o metilo,
 Z representa el resto



- 10 V¹ representa hidrógeno, flúor, cloro, metilo, metoxi o trifluorometilo,
 V² representa hidrógeno o flúor,
 CKE representa el grupo



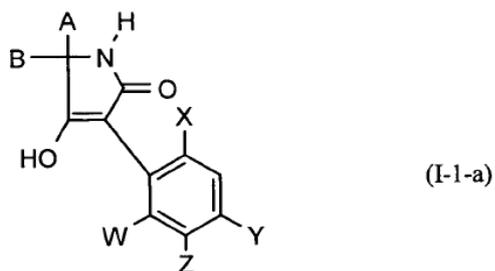
- 15 A, B y el átomo de carbono al que están unidos representan cicloalquilo C₆ saturado, en el que un miembro de anillo está sustituido con oxígeno y que dado el caso está sustituido una vez con metilo o etilo,
 G representa hidrógeno (a) o representa uno de los grupos



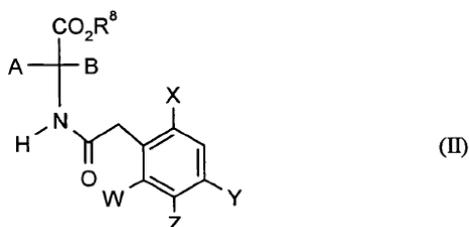
- 20 o E (f), en las que
 L representa oxígeno,
 M representa oxígeno y
 E representa un equivalente de ión metálico o un ión amonio
 R¹ representa alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alcoxi C₁-C₂-alquilo C₁, alquiltio C₁-C₂-alquilo C₁ en cada caso eventualmente sustituidos una vez con flúor o cloro, o ciclopropilo o ciclohexilo en cada caso eventualmente sustituidos una vez con flúor, cloro, metilo o metoxi, representa fenilo dado el caso sustituido una vez con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, metoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi,
 25 R² representa alquilo C₁-C₈, alquenilo C₂-C₆ o alcoxi C₁-C₄-alquilo C₂-C₃, fenilo o bencilo en cada caso eventualmente sustituidos una vez con flúor.

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

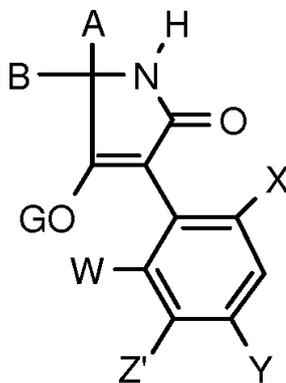
- 30 (A) compuestos de fórmula (I-1-a)



en la que
 A, B, W, X, Y y Z tienen los significados especificados en la reivindicación 1, se condensan intramolecularmente ésteres de N-acilaminoácido de fórmula (II)



5
 en la que
 A, B, W, X, Y y Z tienen los significados especificados en la reivindicación 1,
 y
 R⁸ representa alquilo,
 10 en presencia de un diluyente y en presencia de una base,
 (C) se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas (I-1-a), (I-1-b), (I-1-c), (I-1-f) anteriormente mostradas, en las que A, B, G, W, X, Y y Z tienen el significado especificado en la reivindicación 1, compuestos de fórmula (I-1'-a), (I-1'-b), (I-1'-c), (I-1'-f), (I-1'-a), (I-1'-b), (I-1'-c), (I-1'-f)



15 en las que
 A, B, G, W, X y Y tienen el significado especificado en la reivindicación 1 y
 Z' representa cloro, bromo, yodo, preferiblemente representa bromo,
 con ácidos borónicos o derivados de ácido borónico de fórmula (IV)



20 en la que
 R⁹ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆ o alcanodiilo C₂-C₆
 y
 Z tiene el significado especificado en la reivindicación 1,
 25 en presencia de un disolvente, de una base y de un catalizador, considerándose como catalizador especialmente sales de paladio o complejos de paladio,

(D) se hacen reaccionar compuestos de la fórmula (I-1-b) anteriormente mostrada, en la que A, B, R¹, W, X, Y y Z tienen los significados especificados en la reivindicación 1, compuestos de las fórmulas (I-1-a) anteriormente mostradas, en las que A, B, W, X, Y y Z tienen los significados especificados en la reivindicación 1, en cada caso

(a) con halogenuros de ácido de fórmula (V)



5

en la que

R¹ tiene el significado especificado en la reivindicación 1 y
Hal representa halógeno

10

(β) con anhídridos de ácido carboxílico de fórmula (VI)



en la que

R¹ tiene el significado especificado en la reivindicación 1, dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aceptor de ácidos;

15

(E) se hacen reaccionar compuestos de la fórmula (I-1-c) anteriormente mostrada, en la que A, B, R², M, W, X, Y y Z tienen los significados especificados en la reivindicación 1 y L representa oxígeno, compuestos de las fórmulas (I-1-a) anteriormente mostradas, en las que A, B, W, X, Y y Z tienen los significados especificados en la reivindicación 1, en cada caso

con ésteres de ácido clorofórmico de fórmula (VII)

20

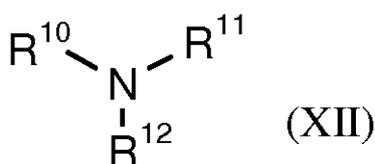
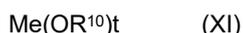


en la que

R² y M tienen los significados especificados en la reivindicación 1, dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aceptor de ácidos;

25

(I) se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas (I-1-f) anteriormente mostradas, en las que A, B, E, W, X, Y y Z tienen los significados especificados en la reivindicación 1, compuestos de la fórmula (I-1-a) anteriormente mostrada, en la que A, B, W, X, Y y Z tienen los significados especificados en la reivindicación 1, en cada caso con compuestos metálicos o aminas de fórmulas (XI) o (XII)



30

en las que

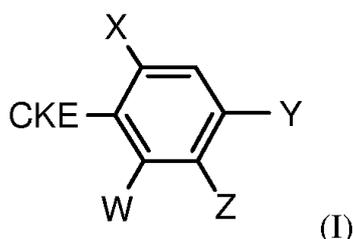
Me representa un metal mono o divalente,
t representa los números 1 o 2 y
R¹⁰, R¹¹, R¹² representan, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo

dado el caso en presencia de un diluyente.

35

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

(a') al menos un cetoenol espirocíclico sustituido con bifenilo de fórmula (I),

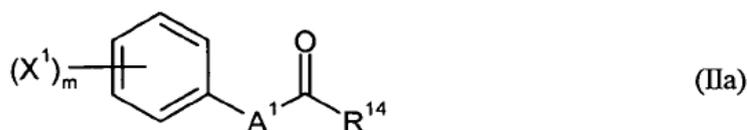


en la que CKE, W, X, Y y Z tienen el significado especificado en la reivindicación 1,

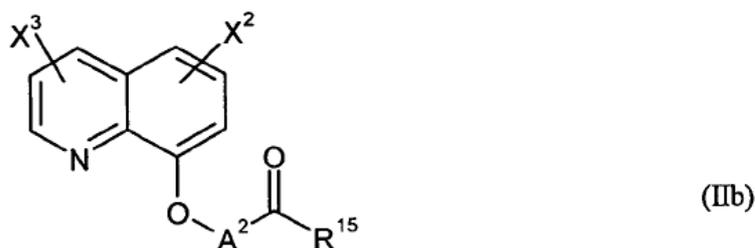
y
(b') al menos un compuesto que mejora la tolerancia por parte de las plantas de cultivo del siguiente grupo de compuestos:

5 4-dicloroacetil-1-oxa-4-aza-espiro[4.5]-decano (AD-67, MON-4660), 1-dicloroacetil-hexahidro-3,3,8a-trimetilpirrolo[1,2-a]-pirimidin-6(2H)-ona (d ciclonon, BAS-145138), 4-dicloroacetil-3,4-dihidro-3-metil-2H-1,4-benzoxazina (benoxacor), (éster 1-metil-hexílico de) ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-acético (cloquintocet-mexilo - véanse también compuestos similares en los documentos EP-A-86750, EP-A-94349, EP-A-191736, EP-A-492366), 3-(2-cloro-bencil)-1-(1-metil-1-fenil-etil)-urea (cumiluron), α -(cianometoximino)-fenilacetónitrilo (ciometrinilo), ácido 2,4-dicloro-fenoxiacético (2,4-D), ácido 4-(2,4-dicloro-fenoxi)-butírico (2,4-DB), 1-(1-metil-1-fenil-etil)-3-(4-metil-fenil)-urea (daimuron, dimron), ácido 3,6-dicloro-2-metoxi-benzoico (dicamba), éster S-1-metil-1-fenil-etílico de ácido piperidin-1-tiocarboxílico (dimepiperato), 2,2-dicloro-N-(2-oxo-2-(2-propenilamino)-etil)-N-(2-propenil)-acetamida (DKA-24), 2,2-dicloro-N,N-di-2-propenil-acetamida (diclormid), 4,6-dicloro-2-fenil-pirimidina (fenclorim), éster etílico de ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-triclorometil-1H-1,2,4-triazol-3-carboxílico (fenclorazol-etilo - véanse también compuestos similares en los documentos EP-A-174562 y EP-A-346620), éster fenilmetílico de ácido 2-cloro-4-trifluorometil-tiazol-5-carboxílico (flurazol), 4-cloro-N-(1,3-dioxolan-2-il-metoxi)- α -trifluoroacetofenonoxima (fluxofenim), 3-dicloroacetil-5-(2-furanil)-2,2-dimetil-oxazolidina (furilazol, MON-13900), 4,5-dihidro-5,5-difenil-3-isoxazolcarboxilato de etilo (isoxadifen-etilo - véanse también compuestos similares en el documento WO-A-95/07897), 3,6-dicloro-2-metoxibenzoato de 1-(etoxicarbonil)-etilo (lactidiclor), ácido (4-cloro-otoliloxi)-acético (MCPA), ácido 2-(4-cloro-otoliloxi)-propiónico (mecoprop), 1-(2,4-dicloro-fenil)-4,5-dihidro-5-metil-1H-pirazol-3,5-dicarboxilato de dietilo (mefenpir-dietilo - véanse también compuestos similares en el documento WO-A-91/07874), 2-diclorometil-2-metil-1,3-dioxolano (MG191), 2-propenil-1-oxa-4-azaespiro[4.5]decano-4-carboditioato (MG-838), anhídrido de ácido 1,8-naftalénico, α -(1,3-dioxolan-2-il-metoximino)-fenilacetónitrilo (oxabetrinilo), 2,2-dicloro-N-(1,3-dioxolan-2-il-metil)-N-(2-propenil)-acetamida (PPG-1292), 3-dicloroacetil-2,2-dimetil-oxazolidina (R-28725), 3-dicloroacetil-2,2,5-trimetiloxazolidina (R-29148), ácido 4-(4-cloro-otolil)-butírico, ácido 4-(4-cloro-fenoxi)-butírico, ácido difenilmetoxiacético, éster metílico de ácido difenilmetoxiacético, éster etílico de ácido difenilmetoxiacético, éster metílico de ácido 1-(2-cloro-fenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-carboxílico, éster etílico de ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-metil-1H-pirazol-3-carboxílico, éster etílico de ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-isopropil-1H-pirazol-3-carboxílico, éster etílico de ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-(1,1-dimetil-etil)-1H-pirazol-3-carboxílico, éster etílico de ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-carboxílico (véanse también compuestos similares en los documentos EP-A-269806 y EP-A-333131), éster etílico de ácido 5-(2,4-dicloro-bencil)-2-isoxazolin-3-carboxílico, éster etílico de ácido 5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxílico, éster etílico de ácido 5-(4-fluoro-fenil)-5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxílico (véanse también compuestos similares en el documento WO-A-91/08202), éster (1,3-dimetil-but-1-ílico) de ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-acético, éster 4-aliloxi-butílico de ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-acético, éster 1-aliloxi-prop-2-ílico de ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-acético, éster metílico de ácido 5-cloro-quinoxalin-8-oxi-acético, éster etílico de ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-acético, éster alílico de ácido 5-cloro-quinoxalin-8-oxi-acético, éster 2-oxo-prop-1-ílico de ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-acético, éster dietílico de ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-malónico, éster dialílico de ácido 5-cloro-quinoxalin-8-oxi-malónico, éster dietílico de ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-malónico (véanse también compuestos similares en el documento EP-A-582198), ácido 4-carboxi-croman-4-il-acético (AC-304415, véase el documento EP-A-613618), ácido 4-cloro-fenoxiacético, 3,3'-dimetil-4-metoxi-benzofenona, 1-bromo-4-clorometilsulfonil-benceno, 1-[4-(N-2-metoxibenzoilsulfamoil)-fenil]-3-metil-urea (alias N-(2-metoxi-benzoil)-4-[(metilamino-carbonil)-amino]-bencenosulfonamida), 1-[4-(N-2-metoxibenzoilsulfamoil)-fenil]-3,3-dimetil-urea, 1-[4-(N-4,5-dimetilbenzoilsulfamoil)-fenil]-3-metil-urea, 1-[4-(N-naftilsulfamoil)-fenil]-3,3-dimetil-urea, N-(2-metoxi-5-metil-benzoil)-4-(ciclopropilaminocarbonil)-bencenosulfonamida,

y/o uno de los siguientes compuestos definidos por las fórmulas generales de fórmula general (IIa)



50 o de fórmula general (IIb)

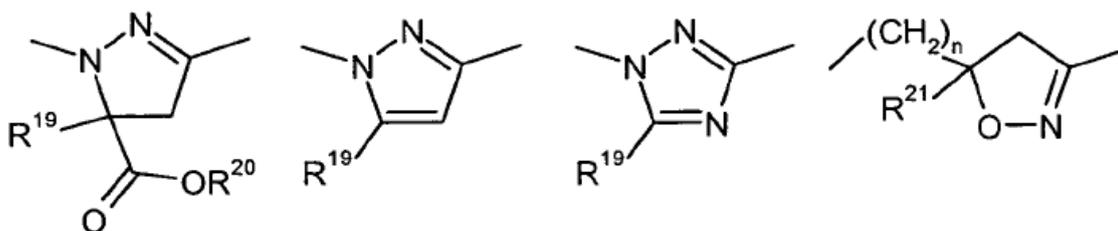


o de fórmula (IIc)



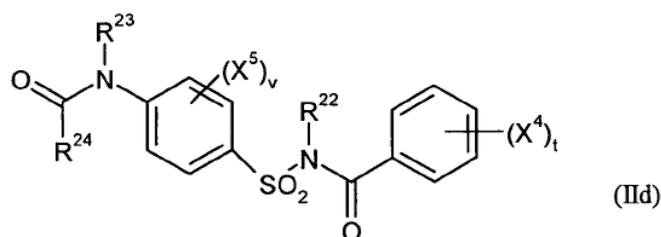
en las que

- 5 m representa un número 0, 1, 2, 3, 4 o 5,
 A¹ representa una de las agrupaciones heterocíclicas divalentes esquematizadas a continuación

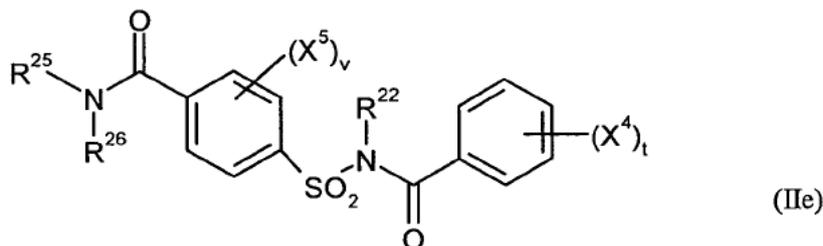


- n representa un número 0, 1, 2, 3, 4 o 5,
 A² representa alcanodiilo con 1 o 2 átomos de carbono dado el caso sustituido con alquilo C₁-C₄ y/o alcoxi C₁-C₄-carbonilo y/o alquenilo C₁-C₄-carbonilo,
 10 R¹⁴ representa hidroxilo, mercapto, amino, alcoxi C₁-C₆, alquiltio C₁-C₆, alquil C₁-C₆-amino o di(alquil C₁-C₄)-amino, R¹⁵ representa hidroxilo, mercapto, amino, alcoxi C₁-C₇, alquenilo C₁-C₆, alquenilo C₁-C₆-alcoxi C₁-C₆, alquiltio C₁-C₆, alquil C₁-C₆-amino o di-(alquil C₁-C₄)-amino,
 15 R¹⁶ representa alquilo C₁-C₄ dado el caso sustituido con flúor, cloro y/o bromo,
 R¹⁷ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆ o alquinilo C₂-C₆, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₄, dioxolanil-alquilo C₁-C₄, furilo, furil-alquilo C₁-C₄, tienilo, tiazolilo, piperidinilo en cada caso eventualmente sustituidos con flúor, cloro y/o bromo, o fenilo dado el caso sustituido con flúor, cloro y/o bromo o alquilo C₁-C₄,
 20 R¹⁸ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆ o alquinilo C₂-C₆, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₄, dioxolanil-alquilo C₁-C₄, furilo, furil-alquilo C₁-C₄, tienilo, tiazolilo, piperidinilo en cada caso eventualmente sustituidos con flúor, cloro y/o bromo, o fenilo dado el caso sustituido con flúor, cloro y/o bromo o alquilo C₁-C₄, R¹⁷ y R¹⁸ también representan conjuntamente alcanodiilo C₃-C₆ u oxalcanodiilo C₂-C₅ en cada el caso eventualmente sustituidos con alquilo C₁-C₄, fenilo, furilo, un anillo de benceno condensado o con dos sustituyentes que, conjuntamente con el átomo de C al que están unidos, forman un carbociclo de 5 o 6 miembros,
 25 R¹⁹ representa hidrógeno, ciano, halógeno, o representa alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₆ o fenilo en cada caso eventualmente sustituidos con flúor, cloro y/o bromo,
 R²⁰ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆ o tri-(alquil C₁-C₄)-sililo en cada caso caso eventualmente sustituidos con hidroxilo, ciano, halógeno o alcoxi C₁-C₄,
 R²¹ representa hidrógeno, ciano, halógeno, o representa alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₆ o fenilo en cada caso eventualmente sustituidos con flúor, cloro y/o bromo,
 30 X¹ representa nitro, ciano, halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄, X² representa hidrógeno, ciano, nitro, halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄, X³ representa hidrógeno, ciano, nitro, halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄,

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

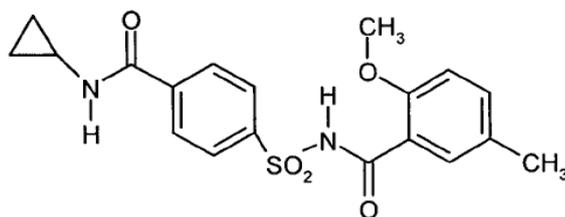


o de fórmula general (IIe)

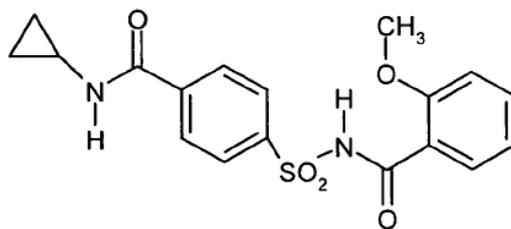


en las que

- 5 t representa un número 0, 1, 2, 3, 4 o 5,
 v representa un número 0, 1, 2, 3, 4 o 5,
 R²² representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄,
 R²³ representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄,
 R²⁴ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, alquiltio C₁-C₆, alquil C₁-C₆-amino o di-(alquil C₁-C₄)-amino
 10 en cada caso caso eventualmente sustituidos con ciano, halógeno o alcoxi C₁-C₄, o cicloalquilo C₃-C₆,
 cicloalquiloxi C₃-C₆, cicloalquiltio C₃-C₆ o cicloalquil C₃-C₆-amino en cada caso caso eventualmente sustituidos
 con ciano, halógeno o alquilo C₁-C₄,
 R²⁵ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆ dado el caso sustituido con ciano, hidroxilo, halógeno o alcoxi C₁-C₄, o
 15 alqueno C₃-C₆ o alquino C₃-C₆ en cada caso caso eventualmente sustituidos con ciano o halógeno, o
 cicloalquilo C₃-C₆ dado el caso sustituido con ciano, halógeno o alquilo C₁-C₄,
 R²⁶ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆ dado el caso sustituido con ciano, hidroxilo, halógeno o alcoxi C₁-C₄, o
 20 alqueno C₃-C₆ o alquino C₃-C₆ en cada caso eventualmente sustituidos con ciano o halógeno, cicloalquilo C₃-
 C₆ dado el caso sustituido con ciano, halógeno o alquilo C₁-C₄, o fenilo dado el caso sustituido con nitro, ciano,
 halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄, o junto con R²⁵ representa alcanodiilo
 C₂-C₆ u oxaalcanodiilo C₂-C₅ en cada caso eventualmente sustituidos con alquilo C₁-C₄,
 X⁴ representa nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, formilo, sulfamoilo, hidroxilo, amino, halógeno, alquilo C₁-C₄,
 haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄, y
 X⁵ representa nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, formilo, sulfamoilo, hidroxilo, amino, halógeno, alquilo C₁-C₄,
 haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄.
- 25 4. Agente según la reivindicación 3, en el que el compuesto que mejora la tolerancia por parte de las plantas de
 cultivo se selecciona del siguiente grupo de compuestos
 cloquintocet-mexilo, fenclorazol-etilo, isoxadifen-etilo, mefenpir-dietilo, furilazol, fenclorim, cumiluron, dimron o los
 compuestos



30 y

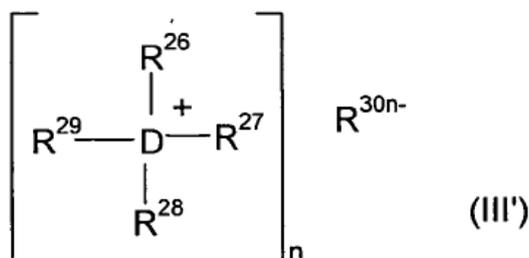


5. Agente según una de las reivindicaciones 3 o 4, en el que el compuesto que mejora la tolerancia por parte de las plantas de cultivo es cloquintocet-mexilo.

6. Agente según una de las reivindicaciones 3 o 4, en el que el compuesto que mejora la tolerancia por parte de las plantas de cultivo es mefenpir-dietilo.

7. Composición que comprende

- al menos un compuesto de fórmula (I) según la reivindicación 1 o un agente según la reivindicación 3 y
- al menos una sal de fórmula (III')



10 en la que

D representa nitrógeno o fósforo,
 R²⁶, R²⁷, R²⁸ y R²⁹ representan, independientemente entre sí, hidrógeno o en cada caso alquilo C₁-C₈ eventualmente sustituido o alquileno C₁-C₈ mono o poliinsaturado, dado el caso sustituido, en donde los sustituyentes pueden seleccionarse de halógeno, nitro y ciano,
 n representa 1, 2, 3 o 4,
 R³⁰ representa un anión inorgánico u orgánico.

8. Composición según la reivindicación 7, caracterizada porque contiene al menos un promotor de la penetración.

9. Uso de compuestos de fórmula (I) según la reivindicación 1 para la preparación de pesticidas y/o herbicidas.

10. Pesticidas y/o herbicidas, caracterizados por un contenido de al menos un compuesto de fórmula (I) según la reivindicación 1.

11. Procedimiento para combatir plagas animales y/o vegetación no deseada, caracterizado porque se dejan actuar compuestos de fórmula (I) según la reivindicación 1 sobre organismos nocivos y/o su hábitat, quedan descartados procedimientos para el tratamiento quirúrgico o terapéutico del cuerpo humano o animal.

12. Uso de compuestos de fórmula (I) según la reivindicación 1 para combatir plagas animales y/o vegetación no deseada, quedando descartado el uso para el tratamiento quirúrgico o terapéutico del cuerpo humano o animal.

13. Procedimiento para la preparación de pesticidas y/o herbicidas, caracterizado porque los compuestos de fórmula (I) según la reivindicación 1 se mezclan con diluyentes y/o sustancias tensoactivas.

14. Procedimiento para combatir vegetación no deseada, caracterizado porque se deja actuar un agente según la reivindicación 3 sobre las plantas o su entorno.

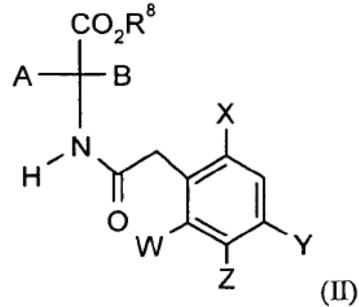
15. Uso de un agente según la reivindicación 3 para combatir vegetación no deseada.

16. Procedimiento para combatir vegetación no deseada, caracterizado porque se dejan actuar, separados en una secuencia próxima en el tiempo, sobre las plantas o su entorno compuestos de fórmula (I) según la reivindicación 1 y el compuesto que mejora la tolerancia por parte de las plantas de cultivo según la reivindicación 3.

17. Procedimiento para aumentar el efecto de pesticidas y/o herbicidas que contienen un principio activo de fórmula (I) según la reivindicación 1 o un agente según la reivindicación 3, caracterizado porque el agente listo para su uso (caldo de pulverización) se prepara usando una sal de fórmula (III') según la reivindicación 7, quedan descartados procedimientos para el tratamiento quirúrgico o terapéutico del cuerpo humano o animal.

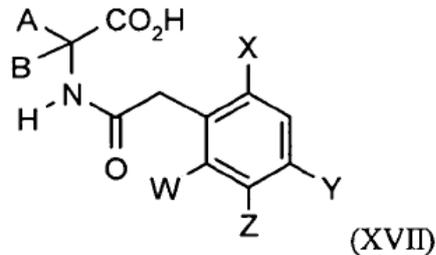
18. Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque el caldo de pulverización se prepara usando un promotor de la penetración.

19. Compuestos de fórmula (II)



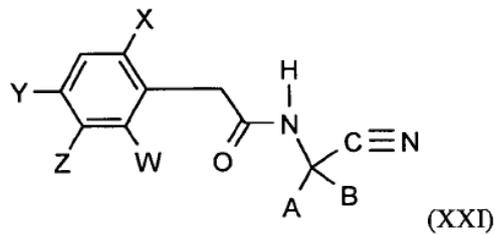
5 en la que
A, B, R⁸, W, X, Y y Z tienen los significados especificados en las reivindicaciones 1 o 2.

20. Compuestos de fórmula (XVII)



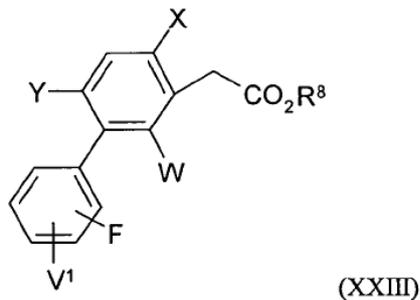
10 en la que
A, B, W, X, Y y Z tienen los significados especificados en la reivindicación 1.

21. Compuestos de fórmula (XXI)



en la que
A, B, W, X, Y y Z tienen los significados especificados en la reivindicación 1.

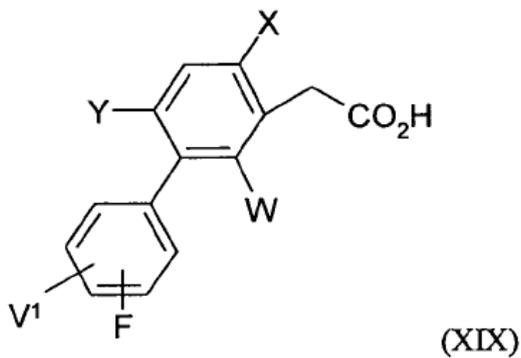
15 22. Compuestos de fórmula (XXIII)



en la que los sustituyentes W, X, Y, F, V¹ y R⁸ tienen los significados especificados en la tabla

W	X	Y	F	V ¹	R ⁸
H	CH ₃	H	4	3-F	CH ₃
H	CH ₃	H	3-F	4-Cl	CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	4-F	3-F	CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	3-F	4-Cl	CH ₃

23. Compuestos de fórmula (XIX)



en la que los sustituyentes W, X, Y, F, V¹ tienen los significados especificados en la tabla

W	X	Y	F	V ¹
H	CH ₃	H	4	3-F
H	CH ₃	H	3	4-Cl
CH ₃	CH ₃	H	4	3-F
CH ₃	CH ₃	H	3	4-Cl