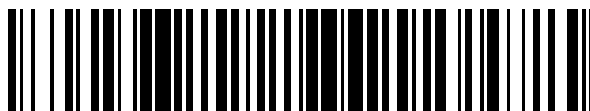


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 700 996**

51 Int. Cl.:

C07D 207/36 (2006.01)

C07D 307/60 (2006.01)

A01N 43/08 (2006.01)

A01N 43/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.02.2011 PCT/EP2011/051784**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.08.2011 WO11098440**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.02.2011 E 11702246 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.09.2018 EP 2534133**

54 Título: **Cetenoles cíclicos sustituidos con bifenilo**

30 Prioridad:

10.02.2010 US 303071 P
10.02.2010 EP 10153201

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.02.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

FISCHER, REINER;
LEHR, STEFAN;
HÄUSER-HAHN, ISOLDE;
ROSINGER, CHRISTOPHER, HUGH;
UENO, CHIEKO;
VOERSTE, ARND;
GATZWEILER, ELMAR;
HEINEMANN, INES y
GÖRGENS, ULRICH

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

ES 2 700 996 T3

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

DESCRIPCIÓN

Cetoenoles cíclicos sustituidos con bifenilo

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

La presente invención se refiere además al refuerzo de la acción de los agentes fitoprotectores que contienen, en particular, cetoenoles cíclicos sustituidos con bifenilo, a través de la adición de sales de amonio o sales de fosfonio y opcionalmente agentes promotores de la penetración, a los agentes correspondientes, a procedimientos para su preparación y a su aplicación en la protección de cultivos como insecticidas y/o acaricidas y/o nematocidas y/o para prevenir el crecimiento de plantas no deseadas.

Ya se ha descrito que las 3-acilpirrolidina-2,4-dionas tienen propiedades farmacéuticas (S. Suzuki y col. Chem. Pharm. Bull. 15 1120 (1967)). Además, las N-fenilpirrolidina-2,4-dionas han sido sintetizadas por R. Schmierer y H. Mildenerger (Liebigs Ann. Chem. 1985, 1095). No se ha descrito una eficacia biológica de estos compuestos.

En el documento EP-A-0 262 399 y el documento GB-A-2 266 888 se divulgan compuestos de una estructura similar (3-aril-pirrolidina-2,4-dionas) de los que, sin embargo, no se ha dado a conocer actividad herbicida, insecticida, o acaricida. Se sabe que los derivados bicíclicos sin sustituir de 3-arilpirrolidina-2,4-diona (documento EP-A-355 599, documento EP-A-415 211 y documento JP-A-12-053 670) y los derivados monocíclicos sustituidos de 3-arilpirrolidina-2,4-diona (documento EP-A-377 893, documento EP-A-442 077 y documento WO 10/066780) tienen actividad herbicida, insecticida o acaricida.

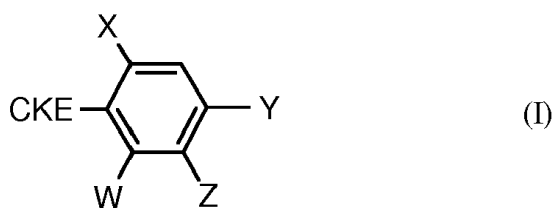
Además se conocen derivados policíclicos de 3-arilpirrolidina-2,4-diona (documento EP-A-442 073) así como derivados de 1H-arilpirrolidinadiona (documentos EP-A-456 063, EP-A-521 334, EP-A-596 298, EP-A-613 884, EP-A-613 885, WO 95/01 971, WO 95/26 954, WO 95/20 572, EP-A-0 668 267, WO 96/25 395, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/36 868, WO 97/43275, WO 98/05638, WO 98/06721, WO 98/25928, WO 99/24437, WO 99/43649, WO 99/48869, WO 99/55673, WO 01/17972, WO 01/23354, WO 01/74770, WO 03/013249, WO 03/062244, WO 2004/007448, WO 2004/024 688, WO 04/065366, WO 04/080962, WO 04/111042, WO 05/044791, WO 05/044796, WO 05/048710, WO 05/049569, WO 05/066125, WO 05/092897, WO 06/000355, WO 06/029799, WO 06/056281, WO 06/056282, WO 06/089633, WO 07/048545, DEA 102 00505 9892, WO 07/073856, WO 07/096058, WO 07/121868, WO 07/140881, WO 08/067873, WO 08/067910, WO 08/067911, WO 08/138551, WO 09/015801, WO 09/039975, WO 09/049851, WO 09/115262, WO 10/052161, WO 10/102758, WO 10/063378, WO 10/063670). Además son conocidas las 1H-arilpirrolidina-2,4-dionas sustituidas con cetal a partir del documento WO 99/16748 y las arilpirrolidinadonas sustituidas con N-alcoxialcoxi sustituido con (espiro)-cetal a partir del documento JP-A-14 205 984 y de Ito M. y col., Bioscience, Biotechnology and Biochemistry 67, 1230-1238, (2003). La adición de agentes protectores a cetoenoles también se conoce en principio a partir del documento WO 03/013249. Además, por el documento WO 06/024411 se conocen agentes herbicidas que contienen cetoenoles.

Es conocido, que determinados derivados de Δ^3 -dihidrofuran-2-ona sustituidos tienen propiedades herbicidas (véase el documento DE-A-4 014 420). La síntesis de los derivados de ácido tetrónico usados como compuestos de partida (tales como por ejemplo 3-(2-metil-fenil)-4-hidroxi-5-(4-fluorofenil)- Δ^3 -di-hidrofuranona-(2)) se describe igualmente en el documento DE-A-4 014 420. Son conocidos compuestos de estructura similar sin indicación de una eficacia insecticida y/o acaricida a partir de la publicación Campbell et al., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1985, (8) 1567-76. Además se conocen derivados de 3-aril- Δ^3 -dihidrofuranona con propiedades herbicidas, acaricidas e insecticidas por los documentos: EP-A-528 156, EP-A-647 637, WO 95/26 954, WO 96/20 196, WO 96/25 395, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/36 868, WO 98/05 638, WO 98/06 721, WO 99/16 748, WO 98/25 928, WO 99/43 649, WO 99/48 869, WO 99/55 673, WO 01/23354, WO 01/74 770, WO 01/17 972, WO 04/024 688, WO 04/080 962, WO 04/111 042, WO 05/092 897, WO 06/000 355, WO 06/029 799, WO 07/048545, WO 07/073856, WO 07/096058, WO 07/121868, WO 07/140881, WO 08/067911, WO 08/083950, WO 09/015801, WO 09/039975, WO 10/133337 y WO 10/135914.

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

Sin embargo, la eficacia y el espectro de actividad de estos compuestos, en particular en cantidades de aplicación y concentraciones bajas, no son siempre totalmente satisfactorios. Además, la compatibilidad con las plantas de estos compuestos con respecto a las plantas de cultivo no siempre es suficiente. Además, las propiedades toxicológicas y/o las propiedades medioambientales de estos compuestos no son siempre totalmente satisfactorias.

Se encontraron ahora nuevos compuestos de fórmula (I)



en la que

W representa halógeno o alquilo,

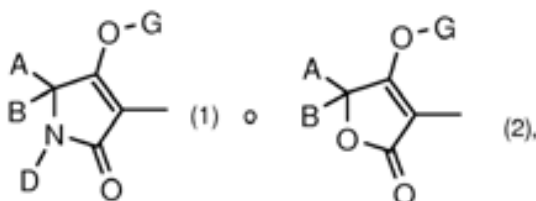
X representa halógeno, alquilo o haloalquilo,

5 Z representa fenilo dado el caso mono- o polisustituido,

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

con la condición de que al menos uno de los restos W o X represente halógeno o etilo,

CKE representa uno de los grupos

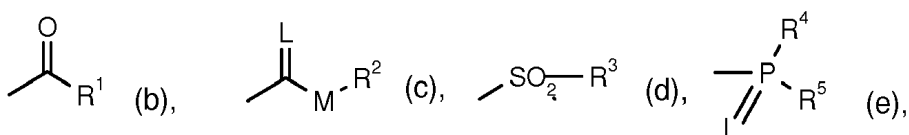


10 donde

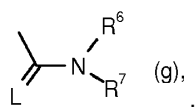
A y B junto con el átomo de carbono al que están unidos representan un ciclo saturado o insaturado, no sustituido o sustituido, que contiene dado el caso al menos un heteroátomo,

15 D representa hidrógeno o un resto dado el caso sustituido de la serie alquilo, alqueniilo, alquinilo, alcoxialquilo, cicloalquilo saturado o insaturado, en el que dado el caso uno o varios miembros de anillo están sustituidos por heteroátomos, representa en cada caso arilalquilo, arilo, hetarilalquilo o hetarilo dado el caso sustituido

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



20 E (f) o



donde

E representa un ion de metal o un ion amonio,

L representa oxígeno o azufre,

25 M representa oxígeno o azufre,

R¹ representa en cada caso alquilo, alqueniilo, alcoxialquilo, alquiltioalquilo, polialcoxialquilo dado el caso sustituido con halógeno o cicloalquilo dado el caso sustituido con halógeno, alquilo o alcoxi, que puede estar interrumpido por al menos un heteroátomo, en cada caso fenilo, fenilalquilo, hetarilo, fenoxialquilo o hetariloxialquilo dado el caso sustituido,

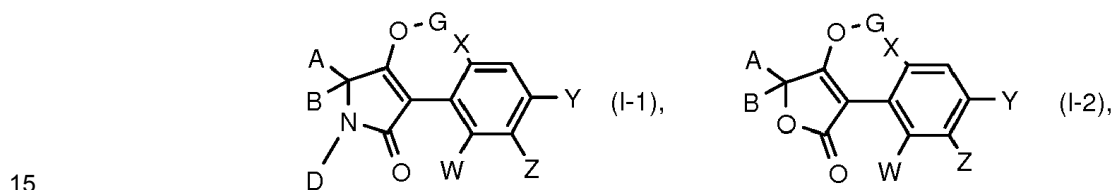
30 R² representa en cada caso alquilo, alqueniilo, alcoxialquilo, polialcoxialquilo dado el caso sustituido con halógeno o representa en cada caso cicloalquilo, fenilo o bencilo dado el caso sustituido,

R^3 , R^4 y R^5 independientemente entre sí representan en cada caso alquilo, alcoxi, alquilamino, dialquilamino, alquiltio, alqueniltio, cicloalquiltio dado el caso sustituido por halógeno o representan en cada caso fenilo, bencilo, fenoxilo o feniltio dado el caso sustituido,

5 R^6 y R^7 independientemente entre sí representan hidrógeno, en cada caso alquilo, cicloalquilo, alqueno, alcoxi, alcoxi alquilo dado el caso sustituido con halógeno, representan dado el caso fenilo sustituido, representan dado el caso bencilo sustituido o junto con el átomo de N, al que están unidos, representan un anillo dado el caso interrumpido por oxígeno o azufre.

10 Los compuestos de fórmula (I) pueden encontrarse, también en función del tipo de sustituyentes, como isómeros geométricos y/u ópticos o mezclas de isómeros, en diferente composición, que pueden separarse dado el caso de manera habitual. Tanto los isómeros puros como las mezclas de isómeros, su preparación y su uso así como los agentes que los contienen, son objeto de la presente invención. En adelante se habla por simplificar sin embargo siempre de compuestos de fórmula (I), aunque se quieren expresar tanto los compuestos puros como dado el caso también mezclas con diferentes porcentajes de compuestos isoméricos.

Incluyendo los significados (1) a (2) del grupo CKE resultan las siguientes estructuras principales (I-1) a (I-2):

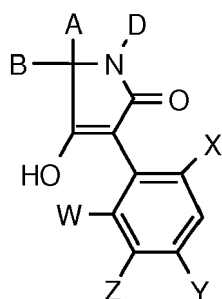


donde

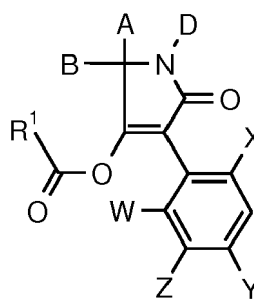
A, B, D, G, W, X, Y y Z tienen el significado indicado anteriormente.

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

(I-1-a):

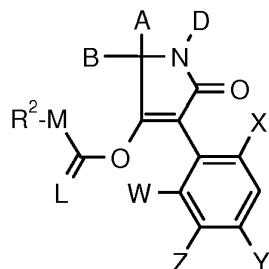


(I-1-b):

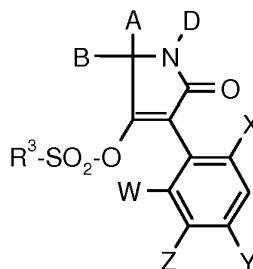


20

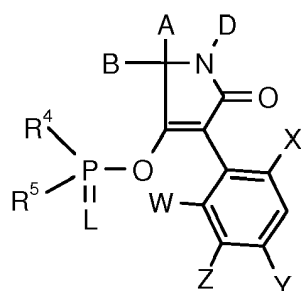
(I-1-c):



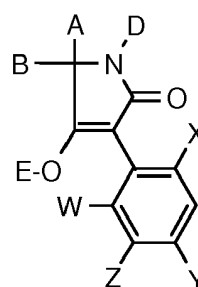
(I-1-d):



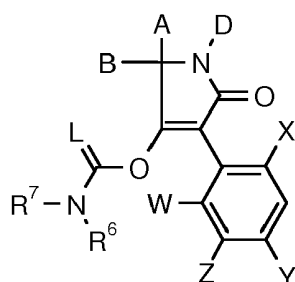
(I-1-e):



(I-1-f):



(I-1-g):

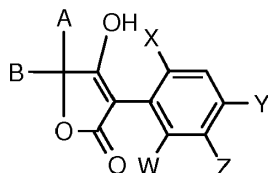


donde

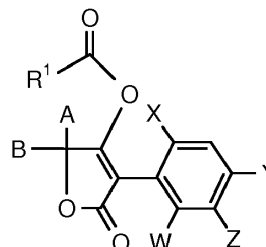
A, B, D, E, L, M, W, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ tienen los significados indicados anteriormente.

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

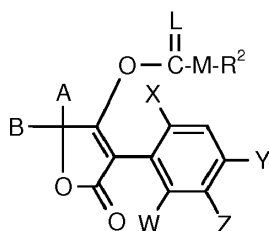
(I-2-a):



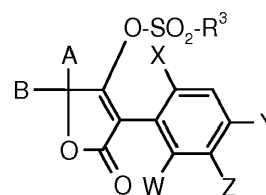
(I-2-b):



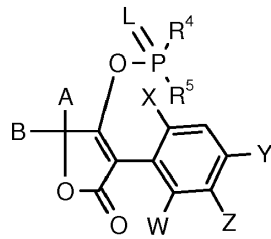
(I-2-c):



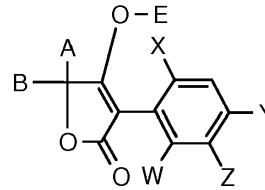
(I-2-d):



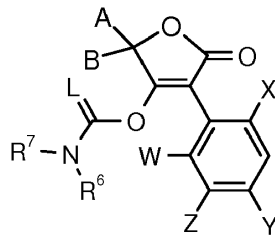
(1-2-e):



(1-2-f):



(I-2-g):

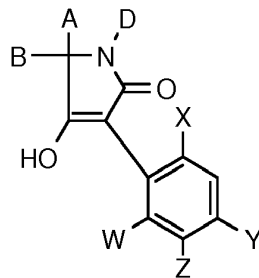


donde

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

- 5 Además se descubrió que los nuevos compuestos de fórmula (I) se obtienen según uno de los procedimientos que se describen a continuación:

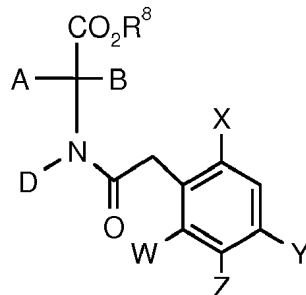
(A) se obtienen 3-bifenilpirrolidin-2,4-dionas sustituidas o sus enoles de fórmula (I-1-a)



(I-1-a)

en la que

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



(II)

en la que

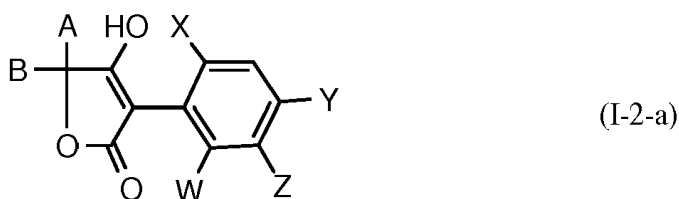
- 15 A, B, D, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente,

y

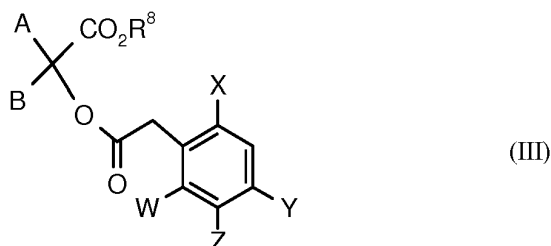
R⁸ representa alquilo (preferentemente alquilo C₁-C₆),

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

(B) Además se descubrió que se obtienen derivados de 3-bifenil-4-hidroxi- Δ^3 -dihidrofuran-ona sustituidos de fórmula (I-2-a)



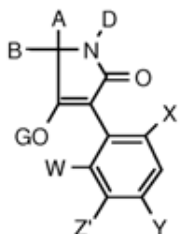
- 5 en la que
A, B, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, cuando se condensan intramolecularmente ésteres de ácido carboxílico de fórmula (III)



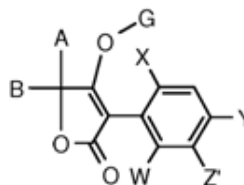
- 10 en la que
A, B, W, X, Y, Z y R^8 tienen los significados indicados anteriormente, en presencia de un diluyente y en presencia de una base.

(C) Además se descubrió que se obtienen compuestos de las fórmulas mostradas anteriormente (I-1-a) a (I-2-g), en las que A, B, D, G, W, X, Y y Z tienen el significado indicado anteriormente, cuando se hacen reaccionar compuestos de fórmula (I-1'-a) a (I-2'-g),

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



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



- 15 en las que

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



- 20 en la que
 R^9 representa hidrógeno, alquilo C_1-C_6 o alcanodifilo C_2-C_6
y
Z tiene el significado indicado anteriormente,

- 25 en presencia de un disolvente, de una base y de un catalizador, teniéndose en cuenta como catalizador en particular sales de paladio o complejos de paladio.
Además se descubrió

(D) que se obtienen los compuestos de las fórmulas mostradas anteriormente (I-1-b) a (I-2-b), en las que A, B, D, R¹, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, cuando se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas mostradas anteriormente (I-1-a) a (I-2-a), en las que A, B, D, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, en cada caso

5 (a) con haluros de ácido de fórmula (V)



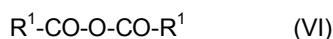
en la que

R¹ tiene el significado indicado anteriormente y

Hal representa halógeno (en particular cloro o bromo)

10 o

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



en la que

R¹ tiene el significado indicado anteriormente,

15 dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aglutinante ácido;

(E) que se obtienen los compuestos de las fórmulas mostradas anteriormente (I-1-c) a (I-2-c), en las que A, B, D, R², M, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente y L representa oxígeno, cuando se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas mostradas anteriormente (I-1-a) a (I-2-a), en las que A, B, D, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, en cada caso

20 con ésteres de ácido clorofórmico o tioésteres de ácido clorofórmico de fórmula (VII)



en la que

R² y M tienen los significados indicados anteriormente,

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

25 (F) que se obtienen compuestos de las fórmulas mostradas anteriormente (I-1-c) a (I-2-c), en las que A, B, D, R², M, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente y L representa azufre, cuando se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas mostradas anteriormente (I-1-a) a (I-2-a), en las que A, B, D, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, en cada caso

con ésteres de ácido cloromonotiofórmico o ésteres de ácido clorditiofórmico de fórmula (VIII)

30



en la que

M y R² tienen los significados indicados anteriormente,

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

35 (G) que se obtienen compuestos de las fórmulas mostradas anteriormente (I-1-d) a (I-2-d), en las que A, B, D, R³, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, cuando se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas mostradas anteriormente (I-1-a) a (I-2-a), en las que A, B, D, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, en cada caso

con cloruros de ácido sulfónico de fórmula (IX)



40

en la que

R³ tiene el significado indicado anteriormente,

toxicológicas favorables y/o medioambientalmente pertinentes.

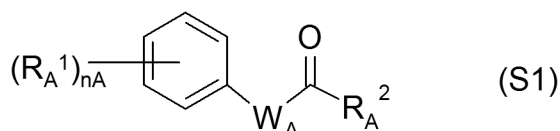
5 Sorprendentemente, ahora se ha descubierto también que determinados cetoenoles espirocíclicos sustituidos con bifenilo, cuando se usan junto con los compuestos que mejoran la compatibilidad con las plantas de cultivo (protectores/antídotos) que se describen a continuación, previenen de forma muy eficaz el daño a las plantas de cultivo y se pueden usar de una forma particularmente ventajosa en forma de preparaciones de combinación de amplio espectro para el control selectivo de plantas no deseadas en cultivos de plantas útiles, tales como, por ejemplo, en cereales, pero también en maíz, colza, soja y arroz.

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

10 a') al menos un compuesto de fórmula (I) en la que A, B, G, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente
y

(b') al menos un compuesto que mejora la compatibilidad de las plantas de cultivo (protector).
Los protectores se seleccionan preferentemente entre el grupo que consiste en:

15 S1) compuestos de fórmula (S1)

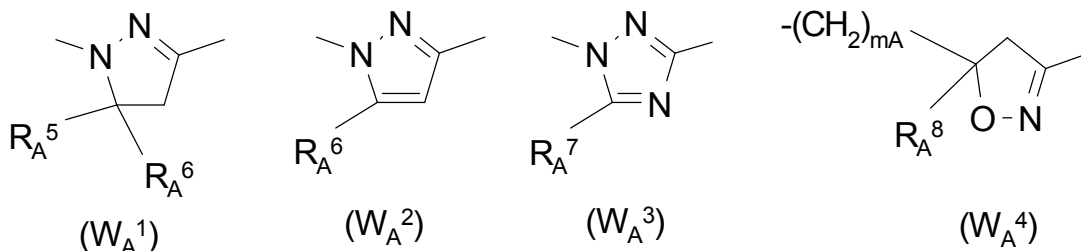


en la que los símbolos y los índices tienen los siguientes significados:

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

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

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



25 preferentemente un resto del grupo de (W_A¹) a (W_A⁴),

m_A es 0 o 1;

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

R_A^3 es hidrógeno o un resto hidrocarburo alifático no sustituido o sustituido que tiene preferentemente un total de 1 a 18 átomos de carbono;

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

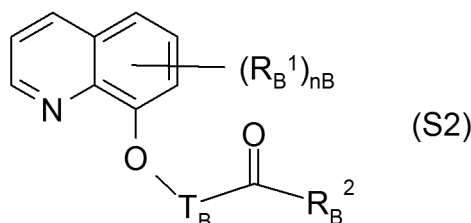
R_A^5 es H, alquilo (C₁-C₈), haloalquilo (C₁-C₈), alcoxi (C₁-C₄)-alquilo (C₁-C₈), ciano o $COOR_A^9$, en el que R_A^9 es hidrógeno, alquilo (C₁-C₈), haloalquilo (C₁-C₈), alcoxi (C₁-C₄)-alquilo (C₁-C₄), hidroxialquilo (C₁-C₆), cicloalquilo (C₃-C₁₂) o tri-alquil-sililo (C₁-C₄);

R_A^6, R_A^7, R_A^8 son iguales o diferentes y son hidrógeno, alquilo (C_1-C_8), haloalquilo (C_1-C_8), cicloalquilo (C_3-C_{12}) o fenilo sustituido o no sustituido;

preferentemente:

- 5 a) compuestos del tipo ácido diclorofenilpirazolina-3-carboxílico ($S1^a$), preferentemente compuestos tal como ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-(etoxicarbonil)-5-metil-2-pirazolina-3-carboxílico, 1-(2,4-diclorofenil)-5-(etoxicarbonil)-5-metil-2-pirazolina-3-carboxilato de etilo ($S1-1$) ("mefenpirdietilo"), y compuestos relacionados tal como se describen en el documento WO-A-91/07874;
- 10 b) derivados del ácido diclorofenilpirazolocarboxílico ($S1^b$), preferentemente compuestos tal como 1-(2,4-diclorofenil)-5-metilpirazol-3-carboxilato de etilo ($S1-2$), 1-(2,4-diclorofenil)-5-isopropilpirazol-3-carboxilato de etilo ($S1-3$), 1-(2,4-diclorofenil)-5-(1,1-dimetiletil)pirazol-3-carboxilato de etilo ($S1-4$) y compuestos relacionados tal como se describen en el documento EP-A-333 131 y en el documento EP-A-269 806;
- 15 c) derivados del ácido 1,5-difenilpirazol-3-carboxílico ($S1^c$), preferentemente compuestos tal como 1-(2,4-diclorofenil)-5-fenilpirazol-3-carboxilato de etilo ($S1-5$), 1-(2-clorofenil)-5-fenilpirazol-3-carboxilato de etilo ($S1-6$) y compuestos relacionados tal como se describen en el documento EP-A-268554, por ejemplo;
- 20 d) compuestos del tipo ácido triazolocarboxílico ($S1^d$), preferentemente compuestos tal como fenclorazol(éster de etilo), es decir 1-(2,4-diclorofenil)-5-triclorometil-(1H)-1,2,4-triazol-3-carboxilato de etilo ($S1-7$), y compuestos relacionados tal como se describen en el documento EP-A-174 562 y en el documento EP-A-346 620;
- 25 e) compuestos del tipo ácido 5-bencil- o 5-fenil-2-isoxazolina-3-carboxílico o del ácido 5,5-difenil-2-isoxazolina-3-carboxílico ($S1^e$), preferentemente compuestos tal como 5-(2,4-diclorobencil)-2-isoxazolina-3-carboxilato de etilo ($S1-8$) o 5-fenil-2-isoxazolina-3-carboxilato de etilo ($S1-9$) y compuestos relacionados tal como se describen en el documento WO-A-91/08202, o ácido 5,5-difenil-2-isoxazolina-3-carboxílico ($S1-10$) o 5,5-difenil-2-isoxazolina-3-carboxilato de etilo ($S1-11$) ("isoxadifeno-etilo") o 5,5-difenil-2-isoxazolina-3-carboxilato de n-propilo ($S1-12$) o 5-(4-fluorofenil)-5-fenil-2-isoxazolina-3-carboxilato de etilo ($S1-13$), tal como se describen en la solicitud de patente WO-A-95/07897.

S2) Derivados de quinolina de fórmula (S2)



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

- 30 R_B^1 es halógeno, alquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4), nitro o haloalquilo (C_1-C_4);
- n_B es un número natural de 0 a 5, preferentemente de 0 a 3;
- 35 R_B^2 es OR_B^3 , SR_B^3 o $NR_B^3R_B^4$ o un heterociclo de 3 a 7 miembros saturado o insaturado con al menos un átomo de nitrógeno y hasta 3 heteroátomos, preferentemente del grupo de O y S, que está unido al grupo carbonilo en (S2) a través del átomo de nitrógeno y está no sustituido o sustituido con restos del grupo de alquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4) o fenilo opcionalmente sustituido, preferentemente un resto de fórmula OR_B^3 , NHR_B^4 o $N(CH_3)_2$, especialmente de fórmula OR_B^3 ;
- R_B^3 es hidrógeno o resto hidrocarbilo alifático no sustituido o sustituido que tiene preferentemente un total de 1 a 18 átomos de carbono;
- R_B^4 es hidrógeno, alquilo (C_1-C_6), alcoxi (C_1-C_6) o fenilo sustituido o no sustituido;
- 40 T_B es una cadena de alcanodiilo (C_1 o C_2) que está no sustituido o sustituido con uno o dos restos alquilo (C_1-C_4) o con [alcoxi (C_1-C_3)]-carbonilo;

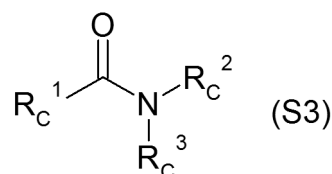
preferentemente:

- a) compuestos del tipo ácido 8-quinolinoxiacético ($S2^a$), preferentemente (5-cloro-8-quinolinox)acetato de 1-metilhexilo ("cloquintocet-mexilo") ($S2-1$), (5-cloro-8-quinolinox)acetato de 1,3-dimetilbut-1-ilo ($S2-2$), (5-cloro-

8-quinolinoxi)acetato de 4-aliloxibutilo (S2-3), (5-cloro-8-quinolinoxi)acetato de 1-aliloxiprop-2-ilo (S2-4), (5-cloro-8-quinolinoxi)acetato de etilo (S2-5), (5-cloro-8-quinolinoxi)acetato de metilo (S2-6), (5-cloro-8-quinolinoxi)acetato de alilo (S2-7), (5-cloro-8-quinolinoxi)acetato de 2-(2-propilidieniminooxi)-1-etilo (S2-8), (5-cloro-8-quinolinoxi)acetato de 2-oxoprop-1-ilo (S2-9) y compuestos relacionados, tal como se describen en el documento EP-A-86 750, el documento EP-A-94 349 y el documento EP-A-191 736 o en el documento EP-A-0 492 366, y también ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (S2-10), los hidratos y sales del mismo, por ejemplo las sales de litio, sodio, potasio, calcio, magnesio, aluminio, hierro, amonio, amonio cuaternario, sulfonio o fosfonio del mismo, tal como se describe en el documento WO-A-2002/34048;

b) compuestos del tipo ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)malónico (S2^b), preferentemente compuestos tal como (5-cloro-8-quinolinoxi)malonato de dietilo, (5-cloro-8-quinolinoxi)malonato de dialilo, (5-cloro-8-quinolinoxi)malonato de metilo y etilo y compuestos relacionados, tal como se describen en el documento EP-A-0 582 198.

S3) Los compuestos de fórmula (S3)



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

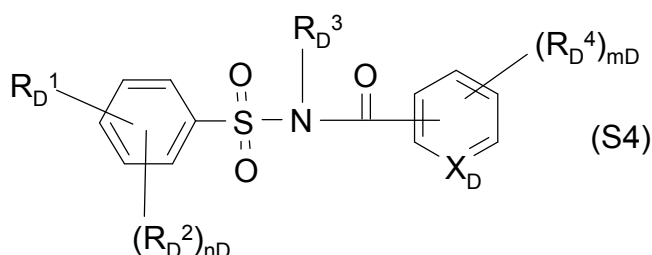
RC₁ es alquilo (C₁-C₄), haloalquilo (C₁-C₄), alqueno (C₂-C₄), haloalqueno (C₂-C₄), cicloalquilo (C₃-C₇), preferentemente diclorometilo;

RC₂, RC₃ son iguales o diferentes y son hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), alqueno (C₂-C₄), alquino (C₂-C₄), haloalquilo (C₁-C₄), haloalqueno (C₂-C₄), alquilcarbamoilo (C₁-C₄)-alquilo (C₁-C₄), alquencilcarbamoilo (C₂-C₄)-alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄)-alquilo (C₁-C₄), dioxolanil-alquilo (C₁-C₄), tiazolilo, furilo, furilalquilo, tienilo, piperidilo, fenilo sustituido o no sustituido, o RC₂ y RC₃ en conjunto forman un anillo heterocíclico sustituido o no sustituido, preferentemente un anillo de oxazolidina, tiazolidina, piperidina, morfolina, hexahidropirimidina o benzoxazina;

preferentemente:

principios activos del tipo dicloroacetamida, que se usan frecuentemente como protectores pre-emergencia (protectores que actúan en el suelo), por ejemplo "diclormid" (N,N-dialil-2,2-dicloroacetamida) (S3-1), "R-29148" (3-dicloroacetil-2,2,5-trimetil-1,3-oxazolidina) de Stauffer (S3-2), "R-28725" (3-dicloroacetil-2,2-dimetil-1,3-oxazolidina) de Stauffer (S3-3), "benoxacor" (4-dicloroacetil-3,4-dihidro-3-metil-2H-1,4-benzoxazina) (S3-4), "PPG-1292" (N-alil-N-[(1,3-dioxolan-2-il)metil]dicloroacetamida) de PPG Industries (S3-5), "DKA-24" (N-alil-N-[(alilaminocarbonil)metil]dicloroacetamida) de Sagro-Chem (S3-6), "AD-67" o "MON 4660" (3-dicloroacetil-1-oxa-3-azaespiro[4,5]decano) de la empresa Nitrokemia o Monsanto (S3-7), "TI-35" (1-dicloroacetilazepano) de TRI-Chemical RT (S3-8), "diclonón" (dicionona) o "BAS145138" o "LAB145138" (S3-9) (3-dicloroacetil-2,2,5-trimetil-1,3-diazabicyclo[4.3.0]nonano) de BASF, "furalazol" o "MON 13900" ((RS)-3-dicloroacetil-5-(2-furil)-2,2-dimetiloxazolidina) (S3-10); y el isómero (R) de los mismos (S3-11).

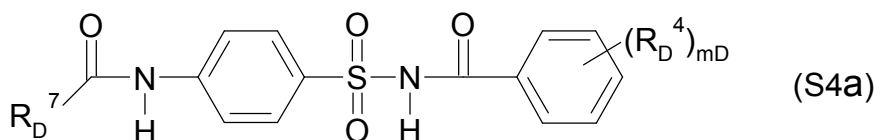
S4) N-Acilsulfonamidas de fórmula (S4) y sales de las mismas



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

- X_D es CH o N;
- R_D^1 es $CO-NR_D^5R_D^6$ o $NHCO-R_D^7$;
- R_D^2 es halógeno, haloalquilo (C_1-C_4), haloalcoxi (C_1-C_4), nitro, alquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4), alquilsulfonilo (C_1-C_4), alcoxycarbonilo (C_1-C_4) o alquilcarbonilo (C_1-C_4);
- 5 R_D^3 es hidrógeno, alquilo (C_1-C_4), alqueno (C_2-C_4) o alquino (C_2-C_4);
- R_D^4 es halógeno, nitro, alquilo (C_1-C_4), haloalquilo (C_1-C_4), haloalcoxi (C_1-C_4), cicloalquilo (C_3-C_6), fenilo, alcoxi (C_1-C_4), ciano, alquiltio (C_1-C_4), alquilsulfino (C_1-C_4), alquilsulfonilo (C_1-C_4), alcoxycarbonilo (C_1-C_4) o alquilcarbonilo (C_1-C_4);
- 10 R_D^5 es hidrógeno, alquilo (C_1-C_6), cicloalquilo (C_3-C_6), alqueno (C_2-C_6), alquino (C_2-C_6), cicloalqueno (C_5-C_6), fenilo o heterociclo de 3 a 6 miembros que contiene heteroátomos v_D del grupo de nitrógeno, oxígeno y azufre, en el que los siete últimos restos están sustituidos con sustituyentes v_D del grupo de halógeno, alcoxi (C_1-C_6), haloalcoxi (C_1-C_6), alquilsulfino (C_1-C_2), alquilsulfonilo (C_1-C_2), cicloalquilo (C_3-C_6), alcoxycarbonilo (C_1-C_4), alquilcarbonilo (C_1-C_4) y fenilo, y en el caso de restos cíclicos también alquilo (C_1-C_4) y haloalquilo (C_1-C_4);
- 15 R_D^6 es hidrógeno, alquilo (C_1-C_6), alqueno (C_2-C_6) o alquino (C_2-C_6), en el que los tres últimos restos están sustituidos con restos v_D del grupo de halógeno, hidroxilo, alquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4) y alquiltio (C_1-C_4), o
- R_D^5 y R_D^6 junto con el átomo de nitrógeno que los porta forman un resto pirrolidinilo o piperidinilo;
- 20 R_D^7 es hidrógeno, alquilamino (C_1-C_4), di-alquilamino (C_1-C_4), alquilo (C_1-C_6), cicloalquilo (C_3-C_6), en el que los 2 últimos restos están sustituidos con sustituyentes v_D del grupo de halógeno, alcoxi (C_1-C_4), haloalcoxi (C_1-C_6) y alquiltio (C_1-C_4), y en el caso de restos cíclicos también alquilo (C_1-C_4) y haloalquilo (C_1-C_4);
- n_D es 0, 1 o 2;
- m_D es 1 o 2;
- 25 v_D es 0, 1, 2 o 3;

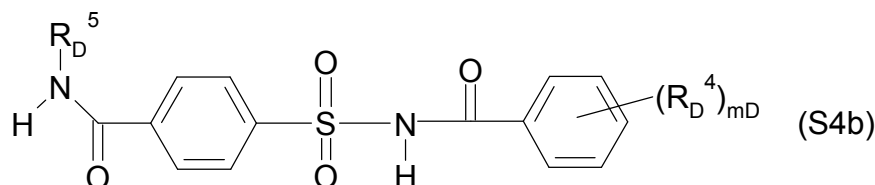
entre estos, se da preferencia a los compuestos del tipo N-acilsulfonamida, por ejemplo de fórmula (S4^a) que sigue a continuación, que se conocen, por ejemplo, a partir del documento WO-A-97/45016



en la que

- 30 R_D^7 es alquilo (C_1-C_6), cicloalquilo (C_3-C_6), en el que los 2 últimos restos están sustituidos con sustituyentes v_D del grupo de halógeno, alcoxi (C_1-C_4), haloalcoxi (C_1-C_6) y alquiltio (C_1-C_4), en el caso de restos cíclicos también alquilo (C_1-C_4) y haloalquilo (C_1-C_4);
- R_D^4 es halógeno, alquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4), CF_3 ;
- m_D es 1 o 2;
- 35 v_D es 0, 1, 2 o 3;

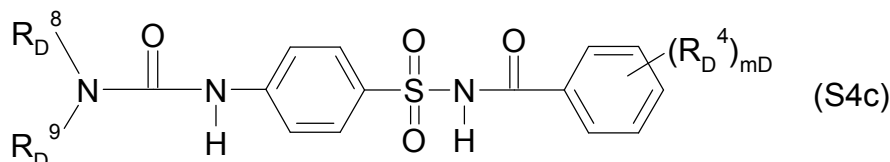
y acilsulfamoilbenzamidas, por ejemplo de fórmula (S4^b) que sigue a continuación, que se conocen, por ejemplo, a partir del documento WO-A-99/16744,



por ejemplo aquéllas en las que

- R_D^5 = ciclopropilo y $(R_D^4) = 2\text{-OMe}$ ("ciprosulfamida", S4-1),
- R_D^5 = ciclopropilo y $(R_D^4) = 5\text{-Cl-2-OMe}$ (S4-2),
- R_D^5 = etilo y $(R_D^4) = 2\text{-OMe}$ (S4-3),
- R_D^5 = isopropilo y $(R_D^4) = 5\text{-Cl-2-OMe}$ (S4-4) y
- R_D^5 = isopropilo y $(R_D^4) = 2\text{-OMe}$ (S4-5),

y compuestos del tipo N-acilsulfamoilfenilurea, de fórmula (S4^c), que se conocen, por ejemplo, a partir del documento EP-A-365484,



en la que

- R_D^8 y R_D^9 son cada uno independientemente en uno del otro hidrógeno, alquilo ($C_1\text{-}C_8$), cicloalquilo ($C_3\text{-}C_8$), alqueno ($C_3\text{-}C_6$), alquinilo ($C_3\text{-}C_6$),
- R_D^4 es halógeno, alquilo ($C_1\text{-}C_4$), alcoxi ($C_1\text{-}C_4$), CF_3
- m_D es 1 o 2;

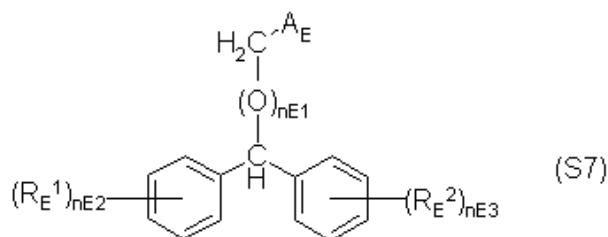
por ejemplo

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

S5) Principios activos de la clase de los compuestos hidroxiaromáticos y los derivados del ácido carboxílico aromáticos-alifáticos (S5), por ejemplo 3,4,5-triacetoxibenzoato de etilo, ácido 3,5-dimetoxi-4-hidroxisalicílico, ácido 3,5-dihidroxisalicílico, ácido 4-hidroxisalicílico, ácido 4-fluorosalicílico, ácido 2-hidroxicinámico, 1,2-dihidro-2-oxo-6-trifluorometilpiridina-3-carboxamida, ácido 2,4-diclorocinámico, tal como se describen en el documento WO-A-2004/084631, el documento WO-A-2005/015994, el documento WO-A-2005/016001.

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

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



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

- R_E^1, R_E^2 son cada uno independientemente entre sí halógeno, alquilo ($C_1\text{-}C_4$), alcoxi ($C_1\text{-}C_4$), haloalquilo ($C_1\text{-}C_4$), alquilamino ($C_1\text{-}C_4$), di-alquilamino ($C_1\text{-}C_4$), nitro;

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

- R_E^3, R_E^4 son cada uno independientemente entre sí hidrógeno, alquilo ($C_1\text{-}C_4$), alqueno ($C_2\text{-}C_6$), alquinilo ($C_2\text{-}C_4$), cianoalquilo, haloalquilo ($C_1\text{-}C_4$), fenilo, nitrofenilo, bencilo, halobencilo, piridinilalquilo y alquilamonio,

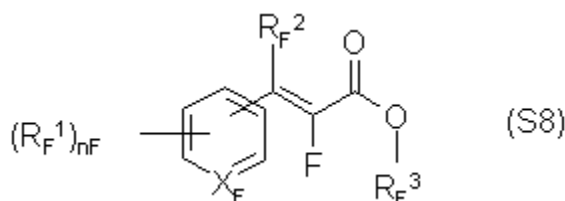
- n_E^1 es 0 o 1

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

preferentemente:

- 5 ácido difenilmetoxiacético,
 difenilmetoxiacetato de etilo,
 difenilmetoxiacetato de metilo (Nº de reg. CAS 41858-19-9) (S7-1).

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



en la que

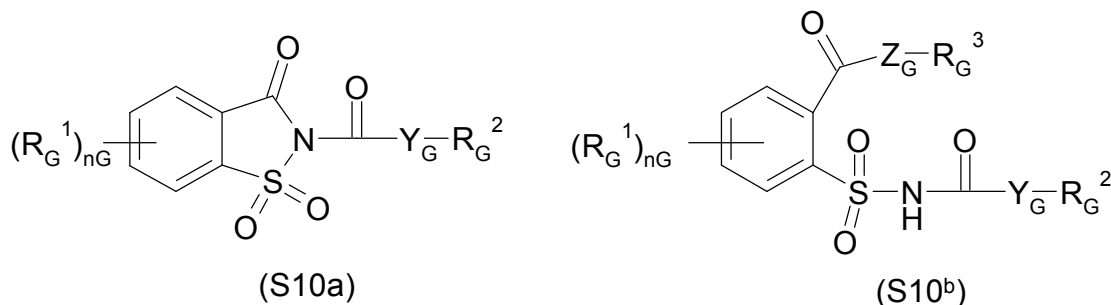
- 10 X_F es CH o N,
 n_F en el caso en el que $X_F = N$ es un número entero de 0 a 4 y en el caso de que $X_F = CH$ es un número entero de 0 a 5,
 R_F^1 es halógeno, alquilo (C₁-C₄), haloalquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), haloalcoxi (C₁-C₄), nitro, alquiltio (C₁-C₄), alquilsulfonylo (C₁-C₄), alcoxycarbonilo (C₁-C₄), fenilo opcionalmente sustituido, fenoxilo opcionalmente sustituido,
 15 R_F^2 es hidrógeno o alquilo (C₁-C₄)
 R_F^3 es hidrógeno, alquilo (C₁-C₈), alqueno (C₂-C₄), alquino (C₂-C₄), o arilo, en el que cada uno de los restos que contienen carbono que se han mencionado anteriormente está no sustituido o sustituido con uno o más, preferentemente hasta tres restos iguales o diferentes del grupo que consiste en halógeno y alcoxi, o sales de los mismos.

20 preferentemente los compuestos en los que

- X_F es CH,
 n_F es un número entero de 0 a 2,
 R_F^1 es halógeno, alquilo (C₁-C₄), haloalquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), haloalcoxi (C₁-C₄),
 R_F^2 es hidrógeno o alquilo (C₁-C₄),
 25 R_F^3 es hidrógeno, alquilo (C₁-C₈), alqueno (C₂-C₄), alquino (C₂-C₄), o arilo, en el que cada uno de los restos que contienen carbono que se han mencionado anteriormente está no sustituido o sustituido con uno o más, preferentemente hasta tres restos iguales o diferentes entre el grupo que consiste en halógeno y alcoxi, o sales de los mismos.

30 S9) Principios activos de la clase de las 3-(5-tetrazolilcarbonyl)-2-quinolonas (S9), por ejemplo 1,2-dihidro-4-hidroxi-1-etil-3-(5-tetrazolilcarbonyl)-2-quinolona (Nº de reg. CAS 219479-18-2), 1,2-dihidro-4-hidroxi-1-metil-3-(5-tetrazolilcarbonyl)-2-quinolona (Nº de reg. CAS 95855-00-8), tal como se describen en el documento WO-A-1999/000020.

S10) Compuestos de fórmulas (S10^a) o (S10^b) tal como se describen en el documento WO-A-2007/023719 y en el documento WO-A-2007/023764,



35 en las que

- R_G^1 es halógeno, alquilo (C₁-C₄), metoxi, nitro, ciano, CF₃, OCF₃,
 Y_G, Z_G son cada uno independientemente entre sí O o S,

n_G es un número entero de 0 a 4,

R_G^2 es alquilo (C_1-C_{16}), alqueno (C_2-C_6), cicloalquilo (C_3-C_6), arilo; bencilo, halobencilo,

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

5 S11) Principios activos del tipo de los compuestos de oxiiimino (S11), que se conocen como tratamientos de semillas, tales como, por ejemplo, "oxabetrinilo" ((Z)-1,3-dioxolan--ilmetoxiimino(fenil)acetonitrilo) (S11-1), que se conoce como un protector en el tratamiento de semillas de mijo frente al daño con metolacloro, "fluxofenim" (1-(4-clorofenil)-2,2,2-trifluoro-1-etanona-O-(1,3-dioxolan-2-ilmetil)oxima) (S11-2), que se conoce como un protector en el tratamiento de semillas de mijo frente al daño con metolacloro, y
10 "ciometrinilo" o "CGA-43089" ((Z)-cianometoxiimino(fenil)acetonitrilo) (S11-3), que se conoce como un protector en el tratamiento de semillas de mijo frente al daño con metolacloro.

S12) Principios activos de las clases de las isotiocromanonas (S12), por ejemplo [(3-oxo-1H-2-benzotipiran-4(3H)-ilideno)metoxil]acetato de metilo (N° de reg. CAS 205121-04-6) (S12-1) y compuestos relacionados a partir del documento WO-A-1998/13361,

S13) Uno o más compuestos del grupo (S13):

15 "anhídrido naftálico" (anhídrido 1,8-naftalenodicarboxílico) (S13-1), que se conoce como un protector en el tratamiento de semillas de maíz frente al daño con herbicidas de tiocarbamato,

"fenclorim" (4,6-dicloro-2-fenilpirimidina) (S13-2), que se conoce como protector frente a pretilacloro en arroz sembrado,

20 "flurazolo" (2-cloro-4-trifluorometil-1,3-tiazol-5-carboxilato de bencilo) (S13-3), que se conoce como un protector en el tratamiento de semillas de mijo frente al daño por alaclor y metolaclor,

"CL 304415" (N° de reg. CAS 31541-57-8) (ácido 4-carboxi-3,4-dihidro-2H-1-benzopirran-4-acético) (S13-4) de American Cyanamid, que se conoce como un protector del maíz frente al daño con imidazolinonas,

"MG 191" (N° de reg. CAS 96420-72-3) (2-diclorometil-2-metil-1,3-dioxolano) (S13-5) de la empresa Nitrokemia, que se conoce como un protector del maíz,

25 "MG-838" (N° de reg. CAS 133993-74-5) (1-oxa-4-azaespiro[4,5]decano-4-carboditioato de 2-propenilo) (S13-6) de la empresa Nitrokemia,

"disulfotón" (S-2-etiltioetil fosforoditioato de O,O-dietilo) (S13-7),

"dietolato" (O-fenilfosforotioato de O,O-dietilo) (S13-8),

"mefenato" (metilcarbamato de 4-clorofenilo) (S13-9).

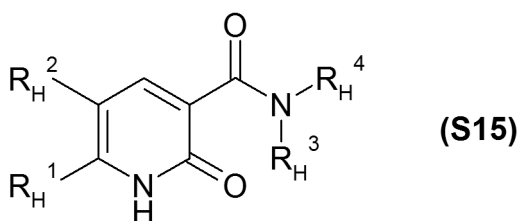
30 S14) Principios activos que, además de la acción herbicida frente a plantas dañinas, también tienen acción protectora en las plantas de cultivo tal como arroz, por ejemplo "dimepiperato" o "MY-93" (1-feniletilpiperidina-1-carbotioato de S-1-metilo-), que se conoce como un protector del arroz frente al daño con el herbicida molinato, "daimurón" o "SK 23" (1-(1-metil-1-feniletil)-3-p-tolilurea), que se conoce como un protector del arroz frente al daño con el herbicida de imazosulfurón,

35 "cumilurón" = "JC-940" (3-(2-clorofenilmetil)-1-(1-metil-1-feniletil)urea, véase el documento JP-A-60087254), que se conoce como protector del arroz frente al daño con algunos herbicidas,

"metoxifenona" o "NK 049" (3,3'-dimetil-4-metoxibenzofenona), que se conoce como protector del arroz frente al daño con algunos herbicidas,

40 "CSB" (1-bromo-4-(clorometilsulfonil)benceno) de Kumiai, (N° de reg. CAS 54091-06-4), que se conoce como protector del arroz frente al daño con algunos herbicidas.

S15) Compuestos de fórmula (S15) o los tautómeros de los mismos



tal como se describen en el documento WO-A-2008/131861 y en el documento WO-A-2008/131860 en la que

R_H¹ es un resto haloalquilo (C₁-C₆) y

R_H² es hidrógeno o halógeno y

5 R_H³, R_H⁴ son cada uno independientemente entre sí hidrógeno, alquilo (C₁-C₁₆), alquenilo (C₂-C₁₆) o alquinilo (C₂-C₁₆),

10 en la que cada uno de los 3 últimos restos están sin sustituir o sustituidos con uno o más restos del grupo de halógeno, hidroxilo, ciano, alcoxi (C₁-C₄), haloalcoxi (C₁-C₄), alquiltio (C₁-C₄), alquilamino (C₁-C₄), di[alquil (C₁-C₄)]amino, [alcoxi (C₁-C₄)]carbonilo, [haloalcoxi (C₁-C₄)]carbonilo, cicloalquilo (C₃-C₆) que está no sustituido o sustituido, fenilo que está no sustituido o sustituido, y heterociclilo que está no sustituido o sustituido, o cicloalquilo (C₃-C₆), cicloalquenilo (C₄-C₆), cicloalquilo (C₃-C₆) que está condensado en un lado del anillo a un anillo carbocíclico saturado o insaturado de 4 a 6 miembros, o cicloalquenilo (C₄-C₆) que está condensado en un lado del anillo a un anillo carbocíclico saturado o insaturado de 4 a 6 miembros,

15 en la que cada uno de los 4 últimos restos está no sustituido o sustituido con uno o más restos del grupo de halógeno, hidroxilo, ciano, alquilo (C₁-C₄), haloalquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), haloalcoxi (C₁-C₄), alquiltio (C₁-C₄), alquilamino (C₁-C₄), di[alquil (C₁-C₄)]amino, [alcoxi (C₁-C₄)]carbonilo, [haloalcoxi (C₁-C₄)]carbonilo, cicloalquilo (C₃-C₆) que está no sustituido o sustituido, fenilo que está no sustituido o sustituido, y heterociclilo que está no sustituido o sustituido,

20 o

R_H³ es alcoxi (C₁-C₄), alqueniloxi (C₂-C₄), alquiniloxi (C₂-C₆) o haloalcoxi (C₂-C₄) y

R_H⁴ es hidrógeno o alquilo (C₁-C₄) o

25 R_H³ y R_H⁴ junto con el átomo de nitrógeno directamente unido son un anillo heterocíclico de cuatro a ocho miembros que, además del átomo de nitrógeno, también puede contener heteroátomos adicionales en el anillo, preferentemente hasta dos heteroátomos adicionales en el anillo del grupo de N, O y S, y que está no sustituido o sustituido con uno o más restos del grupo de halógeno, ciano, nitro, alquilo (C₁-C₄), haloalquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), haloalcoxi (C₁-C₄) y alquiltio (C₁-C₄).

S16) Principios activos que se usan principalmente como herbicidas pero que también tienen una acción protectora en las plantas de cultivo, por ejemplo

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

40 Como compuestos que mejoran la compatibilidad con las plantas de cultivo [componente (b')] son más preferentes cloquintocet-mexilo, fenclozorol-etilo, isoxadifeno-etilo, mafenpir-dietilo, fenclozim, cumilurón, S4-1 y S4-5, y se da énfasis en particular a cloquintocet-mexilo y mafenpir-dietilo.

45 Sorprendentemente, ahora se ha encontrado que las combinaciones de principios activos que se han definido anteriormente de los compuestos de fórmula general (I) y de los protectores (antídotos) del grupo (b') que se ha expuesto anteriormente combinan una compatibilidad muy buena con plantas útiles con una eficacia herbicida particularmente elevada y se pueden usar en diversos cultivos, en particular en cereales (sobre todo trigo), pero también en soja, patatas, maíz y arroz, para el control selectivo de malas hierbas.

50 A este respecto se debe considerar sorprendente que, a partir de una pluralidad de protectores o antídotos conocidos capaces de antagonizar el efecto dañino de un herbicida en las plantas de cultivo, son adecuados los compuestos del grupo (b') que se han expuesto anteriormente para compensar, casi por completo, el efecto dañino de los compuestos de fórmula (I) en las plantas de cultivo, sin tener a este respecto tiempo ningún efecto adverso crítico sobre la eficacia herbicida frente a malas hierbas.

Se puede dar énfasis aquí al efecto particularmente ventajoso de los componentes de combinación particularmente preferentes y más preferentes del grupo (b'), en particular con respecto al tratamiento suave de plantas de cereales, tal como por ejemplo trigo, cebada y centeno, pero también maíz y arroz, como plantas de cultivo.

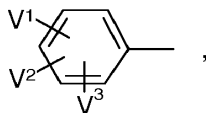
55 Los compuestos de acuerdo con la invención están definidos en general mediante la fórmula (I). Los sustituyentes o

los intervalos preferidos de los restos expuestos en las fórmulas que se han mostrado anteriormente y a continuación se ilustran a continuación:

W preferentemente representa halógeno o alquilo C₁-C₄,

X preferentemente representa halógeno, alquilo C₁-C₆ o haloalquilo C₁-C₆,

5 Z preferentemente representa un resto



V¹ preferentemente representa hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, alquiltio C₁-C₆, alquilsulfinilo C₁-C₆, alquilsulfonilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, nitro o ciano,

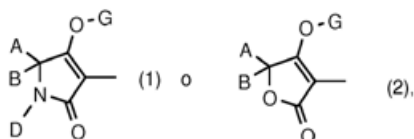
V² preferentemente representa hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆,

10 V³ preferentemente representa hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆,

Y preferentemente representa hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ o haloalcoxi C₁-C₆,

con la condición de que al menos uno de los restos W o X represente halógeno o etilo,

CKE preferentemente representa uno de los grupos



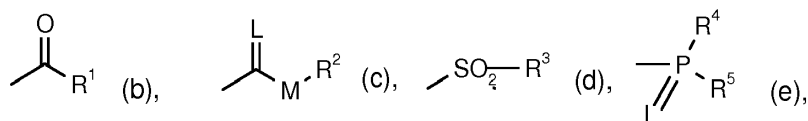
15 A, B y el átomo de carbono al que están unidos, preferentemente representan cicloalquilo C₃-C₁₀ saturado o cicloalquilo C₅-C₁₀ insaturado, donde dado el caso un miembro de anillo está sustituido por oxígeno, nitrógeno o azufre y que dado el caso están mono- o disustituidos con alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, alquenilo C₃-C₈, alcoxi C₁-C₆-alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆-alcoxi C₁-C₆, cicloalquil C₃-C₆-alcoxi C₁-C₂, cicloalquilo C₃-C₁₀, haloalquilo C₁-C₈ o haloalcoxi C₂-C₆ o alcoxi C₁-C₆-alcoxi C₁-C₄, teniéndose en cuenta los restos mencionados anteriormente también como sustituyentes de N o

25 A, B y el átomo de carbono, al que están unidos, preferentemente representan cicloalquilo C₃-C₆, que está sustituido con un grupo alquilendiilo o con un grupo alquilendioxilo o con un grupo alquilendiioilo dado el caso sustituido con alquilo C₁-C₄ que contiene dado el caso uno o dos átomos de oxígeno y/o azufre no directamente adyacentes, que con el átomo de carbono, al que está unido, forma un anillo de cinco a ocho miembros adicional o

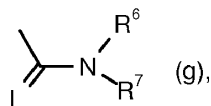
30 A, B y el átomo de carbono, al que están unidos, preferentemente representan cicloalquilo C₃-C₈ o cicloalqueno C₅-C₈, en los que dos sustituyentes junto con los átomos de carbono, a los que están unidos, representan en cada caso alcanodiilo C₂-C₆, alquendiilo C₂-C₆ o alcanodienodiilo C₄-C₆ dado el caso sustituido con alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ o halógeno, donde dado el caso un grupo metileno está sustituido por oxígeno o azufre,

35 D preferentemente representa hidrógeno, en cada caso alquilo C₁-C₁₂, alqueno C₃-C₈, alquilo C₃-C₈, alcoxi alquilo C₁-C₁₀ C₁-C₈ dado el caso sustituido con halógeno, cicloalquilo C₃-C₈ dado el caso un miembro de anillo está sustituido por oxígeno o azufre o en cada caso fenilo, hetarilo con 5 o 6 átomos de anillo (por ejemplo furanilo, imidazolilo, piridilo, tiazolilo, pirazolilo, pirimidilo, pirrolilo, tienilo o triazolilo), fenil-alquilo C₁-C₆ o hetaril-alquilo C₁-C₆ con 5 o 6 átomos de anillo (por ejemplo furanilo, imidazolilo, piridilo, tiazolilo, pirazolilo, pirimidilo, pirrolilo, tienilo o triazolilo) dado el caso sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, ciano o nitro o

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



E (f) o



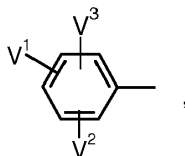
en particular representa (a), (b) o (c), las que

- 5 E representa un ion de metal o un ion amonio,
 L representa oxígeno o azufre y
 M representa oxígeno o azufre,
 R¹ preferentemente representa en cada caso alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₂₀, alcoxi C₁-C₈-alquilo C₁-C₈, alquiltio C₁-C₈-alquilo C₁-C₈, poli-alcoxi C₁-C₈-alquilo C₁-C₈ dado el caso sustituido con halógeno o cicloalquilo C₃-C₈ dado el caso sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆, en el que dado el caso uno o varios (preferentemente no más de dos) miembros de anillo no directamente adyacentes están sustituidos por oxígeno y/o azufre,
 10 representa fenilo dado el caso sustituido con halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, alquiltio C₁-C₆ o alquilsulfonilo C₁-C₆,
 15 representa fenil-alquilo C₁-C₆ dado el caso sustituido con halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆ o haloalcoxi C₁-C₆,
 representa hetarilo de 5 o 6 miembros dado el caso sustituido con halógeno o alquilo C₁-C₆ (por ejemplo pirazolilo, tiazolilo, piridilo, pirimidilo, furanilo o tienilo),
 20 representa fenoxi-alquilo C₁-C₆ dado el caso sustituido con halógeno o alquilo C₁-C₆ o
 representa hetariloxi-alquilo C₁-C₆ de 5 o 6 miembros dado el caso sustituido con halógeno, amino o alquilo C₁-C₆ (por ejemplo piridiloxi-alquilo C₁-C₆, pirimidiloxi-alquilo C₁-C₆ o tiazoliloxi-C₁-C₆-alquilo),
 R² preferentemente representa en cada caso alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₂₀, alcoxi C₁-C₈-alquilo C₂-C₈, poli-alcoxi C₁-C₈-alquilo C₂-C₈ dado el caso sustituido con halógeno,
 25 representa cicloalquilo C₃-C₈ dado el caso sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆ o
 representa en cada caso fenilo o bencilo dado el caso sustituido con halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆ o haloalcoxi C₁-C₆,
 R³ preferentemente representa alquilo C₁-C₈ dado el caso sustituido con halógeno o representa en cada caso fenilo o bencilo dado el caso sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, ciano o nitro,
 30 R⁴ y R⁵ preferentemente independientemente entre sí representan en cada caso alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, alquilamino C₁-C₈, di-(alquil C₁-C₈)amino, alquiltio C₁-C₈, alqueniltio C₂-C₈, cicloalquiltio C₃-C₇ dado el caso sustituido con halógeno o representan en cada caso fenilo, fenoxilo o feniltio dado el caso sustituido con halógeno, nitro, ciano, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄, C₁-C₄-halógenoalquiltio, alquilo C₁-C₄ o haloalquilo C₁-C₄,
 35 R⁶ y R⁷ independientemente entre sí preferentemente representan hidrógeno, representan en cada caso alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₈, alcoxi C₁-C₈, alquenilo C₃-C₈, alcoxi C₁-C₈-alquilo C₁-C₈ dado el caso sustituido con halógeno, representan fenilo dado el caso sustituido con halógeno, haloalquilo C₁-C₈, alquilo C₁-C₈ o alcoxi C₁-C₈, bencilo dado el caso sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₁-C₈ o alcoxi C₁-C₈ o juntos representan un resto alquilenilo C₃-C₆ dado el caso sustituido con alquilo C₁-C₄, en el que dado el caso un grupo metileno está sustituido por oxígeno o azufre,
 40 R¹³ preferentemente representa hidrógeno, representa en cada caso alquilo C₁-C₈ o alcoxi C₁-C₈ dado el caso sustituido con halógeno (solo en el caso del grupo C=N-R¹³), representa cicloalquilo C₃-C₈ dado el caso sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄, en el que dado el caso un grupo metileno está sustituido por oxígeno o azufre, o representa en cada caso fenilo, fenil-alquilo C₁-C₄, hetaril-alquilo C₁-C₄ dado el caso sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, nitro o ciano, o solo en el caso del grupo C=N-R¹³ representa fenil-alcoxi C₁-C₄ o hetaril-alcoxi C₁-C₄,

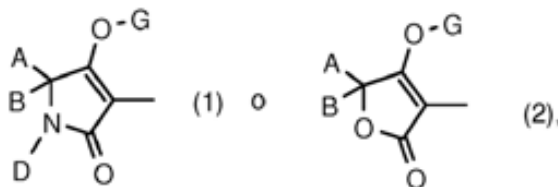
- R^{14a} preferentemente representa hidrógeno o alquilo C₁-C₈ o
- R¹³ y R^{14a} juntos preferentemente representan alcanodiilo C₄-C₆ dado el caso sustituido con alquilo C₁-C₄, que dado el caso puede estar interrumpido por oxígeno o azufre,
- R^{15a} y R^{16a} son iguales o distintos y preferentemente representan alquilo C₁-C₆ o
- 5 R^{15a} y R^{16a} juntos preferentemente representan un resto alcanodiilo C₂-C₄ o resto alcanodiilo C₄, que dado el caso está sustituido con alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆ o con fenilo dado el caso sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₄, nitro o ciano,
- R^{17a} y R^{18a} independientemente entre sí preferentemente representan hidrógeno, representan alquilo C₁-C₈ dado el caso sustituido con halógeno o representan fenilo dado el caso sustituido con halógeno,
- 10 R^{17a} y R^{18a} alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, nitro o ciano o
- R^{17a} y R^{18a} junto con el átomo de carbono, al que están unidos, preferentemente representan un grupo carbonilo o representan cicloalquilo C₅-C₇ dado el caso sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄, en el que dado el caso un grupo metileno está sustituido por oxígeno o azufre,
- 15 R^{19a} y R^{20a} independientemente entre sí preferentemente representan alquilo C₁-C₁₀, alqueno C₂-C₁₀, alcoxi C₁-C₁₀, alquilamino C₁-C₁₀, alquenilamino C₃-C₁₀, di-(alquil C₁-C₁₀)amino o di-(alquenil C₃-C₁₀)amino.

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

- W de manera especialmente preferente representa metilo, etilo, flúor o cloro,
- 20 X de manera especialmente preferente representa cloro, bromo, alquilo C₁-C₄ o trifluorometilo,
- Y de manera especialmente preferente representa hidrógeno, alquilo C₁-C₄, flúor, cloro, bromo, metoxi o trifluorometilo,
- Z de manera especialmente preferente representa el resto



- 25 V¹ de manera especialmente preferente representa hidrógeno, flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₂ o haloalcoxi C₁-C₂,
- V² de manera especialmente preferente representa hidrógeno, flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄,
- V³ de manera especialmente preferente representa hidrógeno, flúor o cloro,
- con la condición de que al menos uno de los restos W o X represente cloro o etilo,
- 30 CKE de manera especialmente preferente representa uno de los grupos



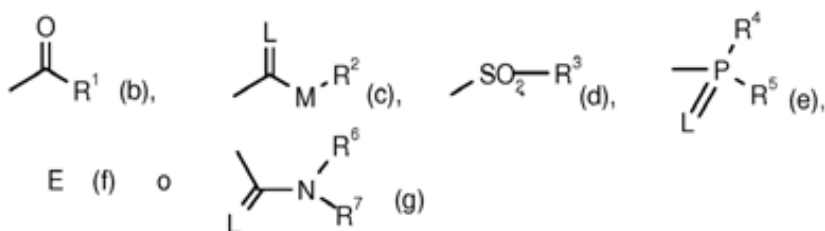
- A, B y el átomo de carbono al que están unidos, de manera especialmente preferente representan cicloalquilo C₃-C₇ saturado o insaturado, donde dado el caso un miembro de anillo está sustituido por oxígeno, nitrógeno o azufre y que dado el caso está mono- a disustituido con alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₂, trifluorometilo, alcoxi C₁-C₆, alquenilo C₃-C₆, trifluoroetoxi, alcoxi C₁-C₃-alcoxi C₁-C₃ o cicloalquilmetoxi C₃-C₆, teniéndose en cuenta los restos mencionados anteriormente (pero no trifluorometilo) también como sustituyentes de N,
- 35 A, B y el átomo de carbono, al que están unidos, de manera especialmente preferente representan cicloalquilo C₅-C₆, que está sustituido con un grupo alquilendiilo o con un grupo alquilendioxilo o con un grupo

alquilenditiol dado el caso sustituido con metilo o etilo que dado el caso contiene uno o dos átomos de oxígeno o azufre no directamente adyacentes, que con el átomo de carbono, al que está unido, forma un anillo de cinco o seis miembros adicional o

5 A, B y el átomo de carbono, al que están unidos, de manera especialmente preferente representan cicloalquilo C₃-C₆ o cicloalqueno C₅-C₆, en los que dos sustituyentes junto con los átomos de carbono, a los que están unidos, representan en cada caso alcanodiílo C₂-C₄, alquendiílo C₂-C₄ o butadiendiílo dado el caso sustituido con alquilo C₁-C₂ o alcoxi C₁-C₂,

10 D de manera especialmente preferente representa hidrógeno, representa en cada caso alquilo C₁-C₆, alqueno C₃-C₆, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₃ dado el caso mono- a trisustituido con flúor, representa cicloalquilo C₃-C₆ dado el caso mono- a disustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o haloalquilo C₁-C₂, en el que dado el caso un grupo metileno está sustituido con oxígeno o

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



en las que

15 E representa un equivalente de ion de metal o un ion amonio,

L representa oxígeno o azufre y

M representa oxígeno o azufre,

20 R¹ de manera especialmente preferente representa en cada caso alquilo C₁-C₈, alqueno C₂-C₈, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₂, alquiltio C₁-C₄-alquilo C₁-C₂ dado el caso mono- a trisustituido con flúor o cloro o cicloalquilo C₃-C₆ dado el caso mono- a disustituido con flúor, cloro, alquilo C₁-C₂ o alcoxi C₁-C₂, en el que dado el caso uno o dos miembros de anillo no directamente adyacentes están sustituidos por oxígeno, representa fenilo dado el caso mono- a disustituido con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₂ o haloalcoxi C₁-C₂,

25 R² de manera especialmente preferente representa en cada caso alquilo C₁-C₈, alqueno C₂-C₈ o alcoxi C₁-C₄-alquilo C₂-C₄ dado el caso mono- a trisustituido con flúor, representa cicloalquilo C₃-C₆ dado el caso monosustituido con alquilo C₁-C₂ o alcoxi C₁-C₂ o representa en cada caso fenilo o bencilo dado el caso mono- a disustituido con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₃, trifluorometilo o trifluorometoxi,

30 R³ de manera especialmente preferente representa alquilo C₁-C₈ dado el caso mono- a trisustituido con flúor o representa fenilo dado el caso monosustituido con flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, trifluorometilo, trifluorometoxi, ciano o nitro,

35 R⁴ de manera especialmente preferente representa alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, alquilamino C₁-C₆, di-(alquil C₁-C₆)amino, alquiltio C₁-C₆, alqueniitio C₃-C₄, cicloalquiltio C₃-C₆ o representa en cada caso fenilo, fenoxilo o feniltio dado el caso monosustituido con flúor, cloro, bromo, nitro, ciano, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquiltio C₁-C₃, haloalquiltio C₁-C₃, alquilo C₁-C₃ o trifluorometilo,

R⁵ de manera especialmente preferente representa alcoxi C₁-C₆ o alquiltio C₁-C₆,

40 R⁶ de manera especialmente preferente representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, alcoxi C₁-C₆, alqueno C₃-C₆, alcoxi C₁-C₆-alquilo C₁-C₄, representa fenilo dado el caso monosustituido con flúor, cloro, bromo, trifluorometilo, alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄, representa bencilo dado el caso monosustituido con flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, trifluorometilo o alcoxi C₁-C₄,

R⁷ de manera especialmente preferente representa alquilo C₁-C₆, alqueno C₃-C₆ o alcoxi C₁-C₆-alquilo C₁-C₄,

45 R⁶ y R⁷ de manera especialmente preferente juntos representan un resto alqueno C₄-C₅ dado el caso sustituido con metilo o etilo, en el que dado el caso un grupo metileno está sustituido por oxígeno o azufre.

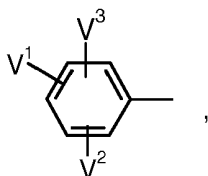
En las definiciones de restos mencionadas como especialmente preferentes halógeno representa flúor, cloro y bromo, en particular representa flúor y cloro.

W de manera muy especialmente preferente representa metilo, etilo o cloro,

X de manera muy especialmente preferente representa cloro, metilo o etilo,

5 Y de manera muy especialmente preferente representa hidrógeno, metilo, flúor o cloro,

Z de manera muy especialmente preferente representa el resto



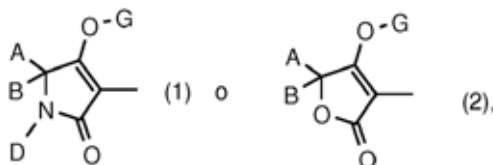
V¹ de manera muy especialmente preferente representa hidrógeno, flúor, cloro, metilo, etilo, metoxi, etoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi,

10 V² de manera muy especialmente preferente representa hidrógeno, flúor o cloro,

V³ de manera muy especialmente preferente representa hidrógeno o flúor,

con la condición de que al menos uno de los restos W o X represente cloro o etilo,

CKE de manera muy especialmente preferente representa uno de los grupos



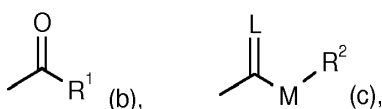
15 A, B y el átomo de carbono al que están unidos, de manera muy especialmente preferente representan cicloalquilo C₅-C₆ saturado, en el que dado el caso un miembro de anillo está sustituido por oxígeno, nitrógeno o azufre y que dado el caso está monosustituido con metilo, etilo, metoximetilo, etoximetilo, metoxietilo, etoxietilo, trifluorometilo, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, metoxietoxi, etoxietoxi, aliloxi, trifluoroetoxi o ciclopropilmetoxi, teniéndose en cuenta los restos mencionados anteriormente (pero no trifluorometilo) también como sustituyentes de N, o

20 A, B y el átomo de carbono, al que están unidos, de manera muy especialmente preferente representan cicloalquilo C₆, que dado el caso está sustituido con un grupo alquiliendiilo dado el caso interrumpido por un átomo de oxígeno o con un grupo alquiliendióxilo que contiene dos átomos de oxígeno no directamente adyacentes, formándose un anillo de 5 o 6 adicional (que dado el caso puede estar mono- o disustituido con metilo) o

25 A, B y el átomo de carbono, al que están unidos, de manera muy especialmente preferente representan cicloalquilo C₅-C₆ o cicloalqueno C₅-C₆, donde dos sustituyentes junto con los átomos de carbono, a los que están unidos, representan alcanodiilo C₂-C₄ o alqueniudiilo C₂-C₄ o butadieniudiilo,

30 D de manera muy especialmente preferente representa hidrógeno, representa en cada caso alquilo C₁-C₄, C₃-C₄-alqueno, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₃ dado el caso mono- a trisustituido con flúor, representa ciclopropilo, ciclopentilo o ciclohexilo, o

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



o E (f),

35

en las que

L representa oxígeno o azufre,

M representa oxígeno o azufre y

E representa un equivalente de ion de metal o un ion amonio,

5 R¹ de manera muy especialmente preferente representa en cada caso alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alcoxi C₁-C₂-alquilo C₁, alquiltio C₁-C₂-alquilo C₁ dado el caso monosustituido con flúor o cloro o en cada caso ciclopropilo o ciclohexilo dado el caso monosustituido con flúor, cloro, metilo o metoxi, representa fenilo dado el caso monosustituido con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, metoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi,

10 R² de manera muy especialmente preferente representa en cada caso alquilo C₁-C₈, alquenilo C₂-C₈ o alcoxi C₁-C₄-alquilo C₂-C₃, fenilo o bencilo dado el caso monosustituido con flúor.

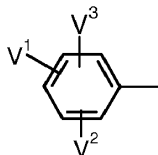
W de manera particularmente preferente representa metilo, etilo o cloro,

X de manera particularmente preferente representa cloro, metilo o etilo,

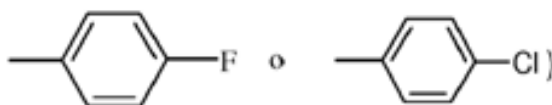
Y de manera particularmente preferente representa hidrógeno o metilo,

Z de manera particularmente preferente representa el resto

15



(de manera destacada representa



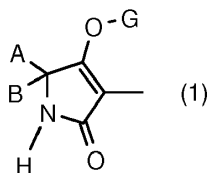
V¹ de manera particularmente preferente representa hidrógeno, flúor o cloro,

V² de manera particularmente preferente representa hidrógeno o flúor,

20 V³ de manera particularmente preferente representa hidrógeno o flúor

con la condición de que al menos uno de los restos W o X represente cloro o etilo,

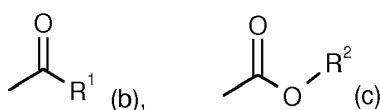
CKE de manera particularmente preferente representa el grupo



25

A, B y el átomo de carbono, al que están unidos, de manera particularmente preferente representan cicloalquilo C₆ saturado o insaturado, donde dado el caso un miembro de anillo está sustituido con oxígeno y que dado el caso está monosustituido con metoxi,

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



o E (f) en los que

30 E representa un equivalente de ion de metal (de manera destacada sodio),

R¹ de manera particularmente preferente representa en cada caso alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alcoxi C₁-C₂-

alquilo C₁, alquilio C₁-C₂-alquilo C₁ dado el caso monosustituido con flúor o cloro o en cada caso ciclopropilo o ciclohexilo dado el caso monosustituido con flúor, cloro, metilo o metoxi, representa fenilo dado el caso monosustituido con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, metoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi, (de manera destacada representa alquilo C₁-C₆),

- 5 R² de manera particularmente preferente representa en cada caso alquilo C₁-C₈, alqueno C₂-C₆ o alcoxi C₁-C₄-alquilo C₂-C₃, fenilo o bencilo dado el caso monosustituido con flúor, (de manera destacada representa alquilo C₁-C₈),

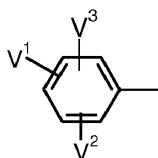
además,

- 10 W de manera particularmente preferente también representa metilo, etilo o cloro, (de manera destacada representa metilo o etilo),

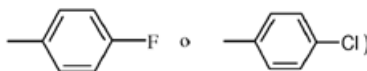
X de manera particularmente preferente también representa cloro, metilo o etilo, (de manera destacada representa etilo),

Y de manera particularmente preferente también representa hidrógeno o metilo, (de manera destacada representa hidrógeno),

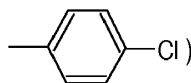
- 15 Z de manera particularmente preferente también representa el resto



(de manera destacada representa



(especialmente de manera destacada representa



20

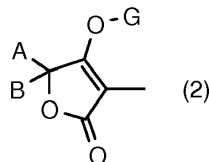
V¹ de manera particularmente preferente también representa hidrógeno, flúor o cloro,

V² de manera particularmente preferente también representa hidrógeno o flúor,

V³ de manera particularmente preferente también representa hidrógeno o flúor,

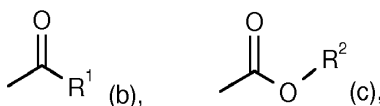
con la condición de que al menos uno de los restos W o X represente cloro o etilo,

- 25 CKE de manera particularmente preferente también representa el grupo



AB y el átomo de carbono, al que están unidos, de manera particularmente preferente representan cicloalquilo C₆ saturado o insaturado, donde dado el caso un miembro de anillo está sustituido con oxígeno y que dado el caso está monosustituido con metoxi, o representan -(CH₂)₂-C(-O(CH₂)₃-)(-CH₂)₂-

- 30 G de manera particularmente preferente representa hidrógeno (a) o representa uno de los grupos



(de manera destacada representa hidrógeno (a)),

en las que

R¹ de manera particularmente preferente representa en cada caso alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alcoxi C₁-C₂-alquilo C₁, alquiltio C₁-C₂-alquilo C₁ dado el caso monosustituido con flúor o cloro o en cada caso ciclopropilo o ciclohexilo dado el caso monosustituido con flúor, cloro, metilo o metoxi, representa fenilo dado el caso monosustituido con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, metoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi, (de manera destacada representa alquilo C₁-C₆),

R² de manera particularmente preferente representa en cada caso alquilo C₁-C₈, alqueno C₂-C₆ o alcoxi C₁-C₄-alquilo C₂-C₃, fenilo o bencilo dado el caso monosustituido con flúor, (de manera destacada representa alquilo C₁-C₈).

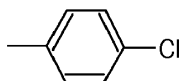
10 además,

W de manera particularmente preferente también representa metilo, etilo o cloro, (de manera destacada representa metilo o etilo),

X de manera particularmente preferente también representa cloro, metilo o etilo, (de manera destacada representa etilo),

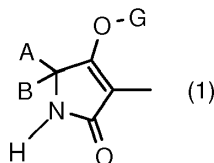
15 Y de manera particularmente preferente también representa hidrógeno,

Z de manera particularmente preferente también representa el resto



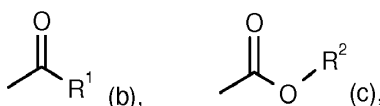
con la condición de que al menos uno de los restos W o X represente cloro o etilo,

CKE de manera particularmente preferente también representa el grupo



20 AB y el átomo de carbono, al que están unidos, de manera particularmente preferente representan cicloalquilo C₆ saturado o insaturado, donde un miembro de anillo está sustituido por nitrógeno y que está monosustituido con metoxi o etoxi,

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



25 E (f) (de manera destacada representa hidrógeno (a)), en las que

E representa un equivalente de ion de metal (de manera destacada sodio),

30 R¹ de manera particularmente preferente representa en cada caso alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alcoxi C₁-C₂-alquilo C₁, alquiltio C₁-C₂-alquilo C₁ dado el caso monosustituido con flúor o cloro o en cada caso ciclopropilo o ciclohexilo dado el caso monosustituido con flúor, cloro, metilo o metoxi, representa fenilo dado el caso monosustituido con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, metoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi, (de manera destacada representa alquilo C₁-C₆),

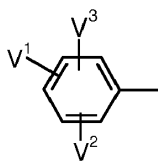
35 R² de manera particularmente preferente representa en cada caso alquilo C₁-C₈, alqueno C₂-C₆ o alcoxi C₁-C₄-alquilo C₂-C₃, fenilo o bencilo dado el caso monosustituido con flúor, (de manera destacada representa alquilo C₁-C₈).

W de manera destacada preferentemente representa cloro

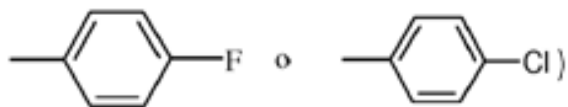
X de manera destacada preferentemente representa metilo,

Y de manera destacada preferentemente representa hidrógeno,

40 Z de manera destacada preferentemente representa el resto



(de manera destacada representa

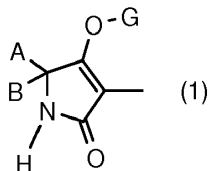


V¹ de manera destacada preferentemente representa hidrógeno, flúor o cloro,

5 V² de manera destacada preferentemente representa hidrógeno o flúor,

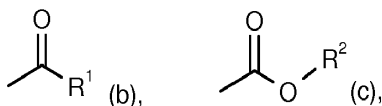
V³ de manera destacada preferentemente representa hidrógeno o flúor,

CKE de manera destacada preferentemente representa el grupo



10 A, B y el átomo de carbono, al que están unidos, de manera destacada preferentemente representan cicloalquilo C₆ saturado o insaturado, donde dado el caso un miembro de anillo está sustituido con oxígeno y que dado el caso está monosustituido con metoxi,

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



o E (f) en los que

15 E representa un equivalente de ion de metal (de manera destacada sodio),

20 R¹ de manera destacada preferentemente representa en cada caso alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alcoxi C₁-C₂-alquilo C₁, alquiltio C₁-C₂-alquilo C₁ dado el caso monosustituido con flúor o cloro o en cada caso ciclopropilo o ciclohexilo dado el caso monosustituido con flúor, cloro, metilo o metoxi, representa fenilo dado el caso monosustituido con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, metoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi, (de manera destacada representa alquilo C₁-C₆),

R² de manera destacada preferentemente representa en cada caso alquilo C₁-C₈, alqueno C₂-C₆ o alcoxi C₁-C₄-alquilo C₂-C₃, fenilo o bencilo dado el caso monosustituido con flúor, (de manera destacada representa alquilo C₁-C₈),

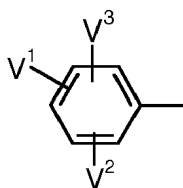
además,

25 W de manera destacada preferentemente representa etilo,

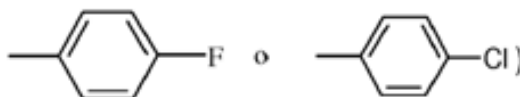
X de manera destacada preferentemente representa etilo,

Y de manera destacada preferentemente representa hidrógeno,

Z de manera destacada preferentemente representa el resto



(de manera destacada representa

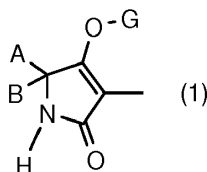


V¹ de manera destacada preferentemente representa hidrógeno, flúor o cloro,

5 V² de manera destacada preferentemente representa hidrógeno o flúor,

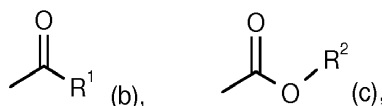
V³ de manera destacada preferentemente representa hidrógeno o flúor,

CKE de manera destacada preferentemente representa el grupo



10 A, B y el átomo de carbono, al que están unidos, de manera destacada preferentemente representan cicloalquilo C₆ saturado o insaturado, donde dado el caso un miembro de anillo está sustituido con oxígeno y que dado el caso está monosustituido con metoxi,

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



o E (f) en los que

15 E representa un equivalente de ion de metal (de manera destacada sodio),

R¹ de manera destacada preferentemente representa en cada caso alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alcoxi C₁-C₂-alquilo C₁, alquiltio C₁-C₂-alquilo C₁ dado el caso monosustituido con flúor o cloro o en cada caso ciclopropilo o ciclohexilo dado el caso monosustituido con flúor, cloro, metilo o metoxi, representa fenilo dado el caso monosustituido con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, metoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi, (de manera destacada representa alquilo C₁-C₆),

20 R² de manera destacada preferentemente representa en cada caso alquilo C₁-C₈, alqueno C₂-C₆ o alcoxi C₁-C₄-alquilo C₂-C₃, fenilo o bencilo dado el caso monosustituido con flúor, (de manera destacada representa alquilo C₁-C₈),

25 Las definiciones de restos expuestas en general o expuestas en intervalos preferentes se pueden combinar entre sí según se desee, es decir, incluyendo combinaciones entre los intervalos respectivos y los intervalos preferentes. Se aplican tanto a los productos finales como, en consecuencia, a los productos previos y productos intermedios.

De acuerdo con la invención se da preferencia a los compuestos de fórmula (I) en los que está presente una combinación de los significados que se han expuesto anteriormente como preferentes (preferentemente).

30 De acuerdo con la invención se da preferencia particular a los compuestos de fórmula (I) en los que está presente una combinación de los significados que se han expuesto anteriormente como más preferentes.

De acuerdo con la invención se da preferencia muy particular a los compuestos de fórmula (I) en los que está presente una combinación de los significados que se han expuesto anteriormente como incluso más preferentes.

De acuerdo con la invención se da preferencia especial a los compuestos de fórmula (I) en los que está presente

una combinación de los significados que se han expuesto anteriormente como especialmente preferentes.

De acuerdo con la invención se da énfasis preferentemente a los compuestos de fórmula (I) en los que está presente una combinación de los significados que se han expuesto anteriormente como destacadamente preferentes.

Se da énfasis a compuestos con Z =



5

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

10 A menos que se indique lo contrario, los restos dado el caso sustituidos pueden estar mono- o polisustituidos, pudiendo ser en el caso de polisustituciones, los sustituyentes iguales o distintos.

En detalle se mencionan aparte de los compuestos mencionados en los Ejemplos, los siguientes compuestos de fórmula (I):

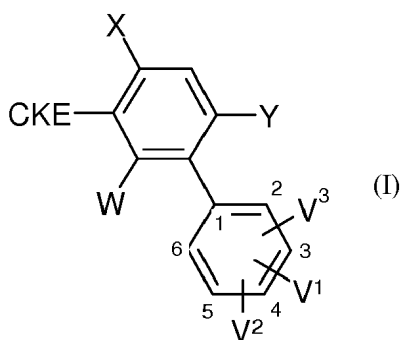


Tabla 1

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

15

(continuación)

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

(continuación)

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

(continuación)

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

(continuación)

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

(continuación)

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

Como principios activos de acuerdo con la invención se tienen en cuenta en particular preferentemente compuestos a partir de combinaciones de restos mencionadas en la Tabla 1 para W, X, Y, V¹, V² y V³ con las combinaciones de restos mencionadas en las Tablas 2a y 2b para A, B y D.

CKE = (1)

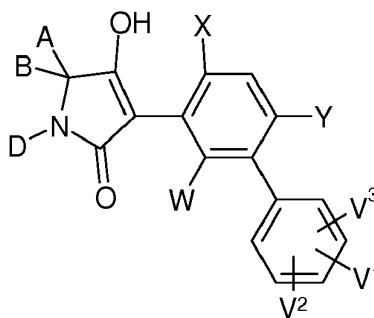


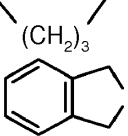
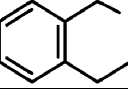
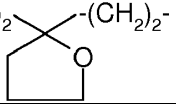
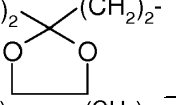
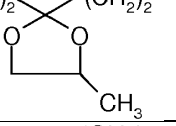
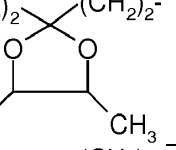
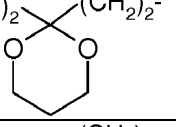
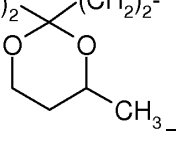


Tabla 2 a

A	B	D
	-(CH ₂) ₂ -	H
	-(CH ₂) ₄ -	H
	-(CH ₂) ₅ -	H
	-(CH ₂) ₆ -	H
	-(CH ₂) ₇ -	H
	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H
	-CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -	H
	-(CH ₂) ₂ -S-(CH ₂) ₂ -	H
	-CH ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₃ -	H
	-CH ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H
	-CH ₂ -CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	H
	-CH ₂ -CHOC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	H
	-CH ₂ -CHOC ₄ H ₉ -(CH ₂) ₂ -	H
	-CH ₂ -CHO(CH ₂) ₂ OCH ₃ (CH ₂) ₂ -	H
	-CH ₂ -CH-(CH ₂) ₂ - 	H
	-CH ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₃ -	H
	-CH ₂ -CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₃ -	H
	-CH ₂ -CHOC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₃ -	H
	-CH ₂ -CHOC ₄ H ₉ -(CH ₂) ₃ -	H
	-CH ₂ -CHO(CH ₂) ₂ OCH ₃ (CH ₂) ₃ -	H
	-CH ₂ -CH-(CH ₂) ₃ - 	H
	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H
	-(CH ₂) ₂ -CHC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	H
	-(CH ₂) ₂ -CHC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	H
	-(CH ₂) ₂ -CHi-C ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	H
	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H
	-(CH ₂) ₂ -CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	H

(continuación)

A	B	D
-(CH ₂) ₂ -CHOC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -		H
-(CH ₂) ₂ -CHO-CH ₂ CF ₃ -(CH ₂) ₂ -		H
-(CH ₂) ₂ -CCH ₃ (OCH ₃)-(CH ₂) ₂ -		H
-(CH ₂) ₂ -CC ₂ H ₅ (OCH ₃)-(CH ₂) ₂ -		H
-(CH ₂) ₂ -CCH ₃ (OC ₂ H ₅)-(CH ₂) ₂ -		H
-(CH ₂) ₂ -NOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		H
-(CH ₂) ₂ -NOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -		H
-(CH ₂) ₂ -C(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -		H
-CH ₂ -(CHCH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -		H
-CH ₂ -CH-(CH ₂) ₂ -CH-		H
-CH ₂ -CH-(CH ₂) ₄ -CH-CH ₂ -		H
-CH ₂ -CH-(CH ₂) ₃ -CH-(CH ₂) ₂ -		H
		H
		H
-(CH ₂) ₂ -		H
-(CH ₂) ₂ -		H
-(CH ₂) ₂ -		H
-(CH ₂) ₂ -		H
-(CH ₂) ₂ -		H
-(CH ₂) ₂ -		H

(continuación)

A	B	D
	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{)}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{(CH}_2\text{)}_2\text{-} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{---} \text{C} \text{---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	H
	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{)}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{(CH}_2\text{)}_2\text{-} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \\ \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	H
	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{)}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{(CH}_2\text{)}_2\text{-} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{---} \text{C} \text{---} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	H
	$\begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{(CH}_2\text{)}_3\text{-} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{OCH}_3 \end{array}$	H
	$\begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{(CH}_2\text{)}_3\text{-} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{(CH}_2\text{)}_2\text{OCH}_3 \end{array}$	H
	$\begin{array}{c} \text{---} \text{(CH}_2\text{)}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{(CH}_2\text{)}_2\text{-} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{OCH}_3 \end{array}$	H
	$\begin{array}{c} \text{---} \text{(CH}_2\text{)}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{(CH}_2\text{)}_2\text{-} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{(CH}_2\text{)}_2\text{OCH}_3 \end{array}$	H
	$\begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{(CH}_2\text{)}_3\text{-} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	H
	$\begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{(CH}_2\text{)}_3\text{-} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{(CH}_2\text{)}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	H
	$\begin{array}{c} \text{---} \text{(CH}_2\text{)}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{(CH}_2\text{)}_2\text{-} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	H
	$\begin{array}{c} \text{---} \text{(CH}_2\text{)}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{(CH}_2\text{)}_2\text{-} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{(CH}_2\text{)}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	H

Como principios activos de manera destacada se prefieren particularmente compuestos con las combinaciones de restos mencionadas en la Tabla 1 para W, X, Y, V¹, V² y V³ y las combinaciones de restos mencionadas en las Tablas 2a y 2b para A, B y D.

- 5 Como principios activos de acuerdo con la invención se tienen en cuenta además de manera particularmente preferente compuestos con las combinaciones de restos mencionadas en la Tabla 1 para W, X, Y V¹, V² y V³ con las combinaciones de restos mencionadas en la Tabla 3 para A y B.

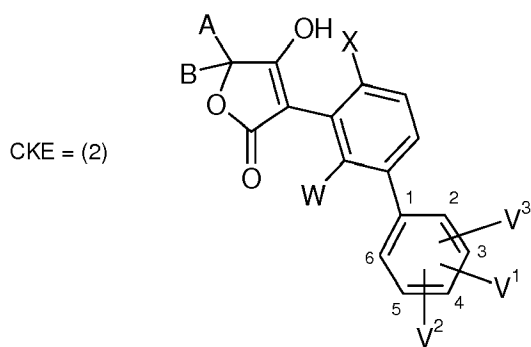
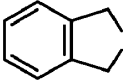
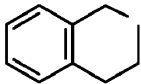


Tabla 3

A	B
	-(CH ₂) ₂ -
	-(CH ₂) ₄ -
	-(CH ₂) ₅ -
	-(CH ₂) ₆ -
	-(CH ₂) ₇ -
	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -
	-CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -
	-(CH ₂) ₂ -S-(CH ₂) ₂ -
	-CH ₂ -CHCH ₃ (CH ₂) ₃ -
	-CH ₂ -CHOCH ₃ (CH ₂) ₃ -
	-CH ₂ -CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₃ -
	-CH ₂ -CHOC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₃ -
	-CH ₂ -CHOC ₄ H ₉ -(CH ₂) ₃ -
	-CH ₂ -CHO(CH ₂) ₂ OCH ₃ -(CH ₂) ₃ -
	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -
	-(CH ₂) ₂ -CHC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -
	-(CH ₂) ₂ -CHC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -
	-(CH ₂) ₂ -CHi-C ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -
	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -
	-(CH ₂) ₂ -CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -
	-(CH ₂) ₂ -CHOC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -
	-(CH ₂) ₂ -CHO-CH ₂ CF ₃ -(CH ₂) ₂ -
	-(CH ₂) ₂ -CCH ₃ (OCH ₃)-(CH ₂) ₂ -
	-(CH ₂) ₂ -CC ₂ H ₅ (OCH ₃)(CH ₂) ₂ -
	-(CH ₂) ₂ -CCH ₃ (OC ₂ H ₅)-(CH ₂) ₂ -
	-(CH ₂) ₂ -NOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -
	-(CH ₂) ₂ -NOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -
	-(CH ₂) ₂ -C(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -

(continuación)

A	B
-CH ₂ -(CHCH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -	
$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}- \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2 \end{array}$	
$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH} \quad \quad \quad \text{CH}-\text{CH}_2- \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad (\text{CH}_2)_4 \end{array}$	
$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH} \quad \quad \quad \text{CH}-(\text{CH}_2)_2- \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad (\text{CH}_2)_3 \end{array}$	
	
	
$\begin{array}{c} -(\text{CH}_2)_2 \quad \quad \quad -(\text{CH}_2)_2- \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	
$\begin{array}{c} -(\text{CH}_2)_2 \quad \quad \quad (\text{CH}_2)_2- \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	
$\begin{array}{c} -(\text{CH}_2)_2 \quad \quad \quad -(\text{CH}_2)_2- \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	
$\begin{array}{c} -(\text{CH}_2)_2 \quad \quad \quad (\text{CH}_2)_2- \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \text{H}_3\text{C} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	
$\begin{array}{c} -(\text{CH}_2)_2 \quad \quad \quad (\text{CH}_2)_2- \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	
$\begin{array}{c} -(\text{CH}_2)_2 \quad \quad \quad (\text{CH}_2)_2- \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	
$\begin{array}{c} -(\text{CH}_2)_2 \quad \quad \quad (\text{CH}_2)_2- \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	

(continuación)

A	B
	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{)}_2 \quad \text{(CH}_2\text{)}_2\text{-} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{)}_2 \quad \text{(CH}_2\text{)}_2\text{-} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{-CH}_2\text{-C- (CH}_2\text{)}_3\text{-} \\ \\ \text{CH}_2\text{OCH}_3 \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{-CH}_2\text{-C- (CH}_2\text{)}_3\text{-} \\ \\ \text{(CH}_2\text{)}_2\text{OCH}_3 \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-C- (CH}_2\text{)}_2\text{-} \\ \\ \text{CH}_2\text{OCH}_3 \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-C- (CH}_2\text{)}_2\text{-} \\ \\ \text{(CH}_2\text{)}_2\text{OCH}_3 \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{-CH}_2\text{-C- (CH}_2\text{)}_3\text{-} \\ \\ \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{-CH}_2\text{-C- (CH}_2\text{)}_3\text{-} \\ \\ \text{(CH}_2\text{)}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-C- (CH}_2\text{)}_2\text{-} \\ \\ \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-C- (CH}_2\text{)}_2\text{-} \\ \\ \text{(CH}_2\text{)}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$

Como principios activos de manera destacada se prefieren en particular compuestos con las combinaciones de restos mencionadas en la Tabla 1 para W, X, Y, V¹, V² y V³ y las combinaciones de restos mencionadas en la Tabla 3 para A y B.

5 En la bibliografía ya se ha descrito cómo la acción de diversos principios activos se puede reforzar mediante la adición de sales de amonio. Sin embargo, a este respecto se trata de sales que actúan como detergentes (por ejemplo el documento WO 95/017817) o sales que tienen sustituyentes arilo y/o alquilo relativamente más largos que actúan de una manera de permeabilizante o aumentan la solubilidad del principio activo (por ejemplo el documento EP-A 0 453 086, el documento EP-A 0 664 081, el documento FR-A 2 600 494, el documento US 4 844 734, el documento US 5 462 912, el documento US 5 538 937, el documento US-A 03/0224939, el documento US-A 05/0009880, el documento US-A 05/0096386). Además, el estado de la técnica solo describe la actividad de

10 determinados principios activos y/o determinadas aplicaciones de los agentes correspondientes. Además en otros casos, se trata de sales de ácido sulfónico en las que los ácidos por su parte tienen una acción paralizante sobre los insectos (documento US 2 842 476). Un refuerzo de la acción del sulfato de amonio, por ejemplo, se describe a modo de ejemplo para los herbicidas glifosato y fosfinitricina y para cetoenoles cíclicos sustituidos con fenilo

15 (documento US 6 645 914, documento EP-A2 0 036 106, documento WO 07/068427). Un refuerzo de la acción correspondiente en el caso de los insecticidas ya se ha descrito en el documento WO 07/068428.

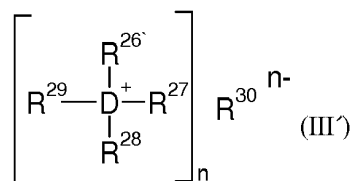
El uso de sulfato de amonio como un adyuvante de formulación también se ha descrito para determinados principios activos y aplicaciones (documento WO 92/16108), pero su fin en el mismo es estabilizar la formulación, no reforzar la acción.

5 Ahora se ha encontrado, de forma totalmente sorprendente, que la acción de insecticidas y/o acaricidas y/o nematocidas y/o herbicidas y/o fungicidas de la clase de los cetoenoles cíclicos sustituidos con bifenilo de fórmula (I) se puede reforzar significativamente a través de la adición de sales de amonio o sales de fosfonio a la solución de aplicación o a través de la incorporación de estas sales en una formulación que contiene los cetoenoles cíclicos sustituidos con bifenilo de fórmula (I). Es por lo tanto objeto de la presente invención el uso de sales de amonio o sales de fosfonio para reforzar la acción de los agentes para la protección de cultivos que contienen como principio activo los cetoenoles cíclicos sustituidos con bifenilo de fórmula (I) de acción insecticida y/o acaricida y/o nematocida y/o herbicida y/o fungicida. Son objeto de la invención asimismo agentes que contienen los cetoenoles cíclicos sustituidos con bifenilo de fórmula (I) de acción herbicida y/o acaricida y/o insecticida y/o nematocida y/o fungicida y sales de amonio o las sales de fosfonio que refuerzan la acción, en concreto tanto principios activos formulados como agentes listos para usar (caldos para pulverización). Es objeto de la invención además, por último, el uso de estos agentes para controlar plagas de insectos y/o ácaros de araña y/o crecimiento de plantas no deseado y/u hongos.

Los compuestos de fórmula (I) poseen una amplia actividad insecticida y/o acaricida y/o nematocida y/o herbicida y/o fungicida, pero individualmente la actividad y/o la tolerancia de la planta dejan mucho que desear. Sin embargo, mediante la adición de sales de amonio o de fosfonio, se pueden mejorar en conjunto o parcialmente estas propiedades.

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

Las sales de amonio y de fosfonio que, de acuerdo con la invención, refuerzan la actividad de los agentes para la protección de cultivos que contienen principios activos de la clase de los cetoenoles cíclicos sustituidos con bifenilo de fórmula (I), se definen mediante la fórmula (III')



en la que

- D representa nitrógeno o fósforo,
- 30 D representa preferentemente nitrógeno,
- $R^{26'}$, R^{27} , R^{28} y R^{29} independientemente entre sí representan hidrógeno o en cada caso alquilo C₁-C₈ opcionalmente sustituido o mono- o poliinsaturado, alquilenos C₁-C₈ opcionalmente sustituido, pudiendo seleccionarse los sustituyentes entre halógeno, nitro y ciano,
- 35 $R^{26'}$, R^{27} , R^{28} y R^{29} independientemente entre sí representan preferentemente hidrógeno o en cada caso alquilo C₁-C₄ opcionalmente sustituido, pudiendo seleccionarse los sustituyentes entre halógeno, nitro y ciano,
- $R^{26'}$, R^{27} , R^{28} y R^{29} independientemente entre sí representan de forma particularmente preferente hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, s-butilo o t-butilo,
- $R^{26'}$, R^{27} , R^{28} y R^{29} de forma muy particularmente preferente representan hidrógeno,
- 40 n representa 1, 2, 3 o 4,
- n representa preferentemente 1 o 2,
- R^{30} representa un anión inorgánico u orgánico,
- R^{30} representa preferentemente hidrogenocarbonato, tetraborato, fluoruro, bromuro, yoduro, cloruro, monohidrogenofosfato, dihidrogenofosfato, hidrogenosulfato, tartrato, sulfato, nitrato, tiosulfato, tiocianato, formiato, lactato, acetato, propionato, butirato, pentanoato u oxalato,
- 45 R^{30} representa de forma particularmente preferente lactato, sulfato, nitrato, tiosulfato, tiocianato,

oxalato o formiato.

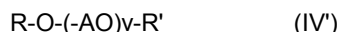
R³⁰ representa de forma muy particularmente preferente sulfato.

Las sales de amonio y las sales de fosfonio de fórmula (III') se pueden usar en un amplio intervalo de concentraciones para aumentar el efecto de los agentes para la protección de cultivos que contienen los cetoesoles cíclicos sustituidos con bifenilo de fórmula (I). En general, las sales de amonio o las sales de fosfonio se usan en el agente para la protección de cultivos lista para usar en una concentración de 0,5 a 80 mmol/l, preferentemente de 0,75 a 37,5 mmol/l, de forma particularmente preferente de 1,5 a 25 mmol/l. En el caso de un producto formulado, la concentración de sal de amonio y/o sal de fosfonio en la formulación está seleccionada de modo que está dentro de estos intervalos indicados generales, preferentes o particularmente preferentes después de la dilución de la formulación a la concentración deseada del principio activo. La concentración de la sal en la formulación a este respecto es normalmente de un 1 - 50 % en peso.

En una forma de realización preferente de la invención, lo que se añade a los agentes para la protección de cultivos para aumentar la actividad no es solamente una sal de amonio y/o sal de fosfonio, sino adicionalmente un agente promotor de la penetración. Se considera totalmente sorprendente que incluso en estos casos se observa incluso un mayor refuerzo de la actividad. De este modo, es también objeto de la presente invención el uso de una combinación de agentes promotores de la penetración y sales de amonio y/o sales de fosfonio para reforzar la actividad de los agentes para la protección de cultivos que contienen, como principio activo, los cetoesoles cíclicos sustituidos con bifenilo de fórmula (I) de acción insecticida y/o acaricida y/o nematocida y/o herbicida y/o fungicida. Son objeto de la invención del mismo modo agentes que contienen los cetoesoles cíclicos sustituidos con bifenilo de fórmula (I) de acción herbicida y/o acaricida y/o insecticida y/o nematocida y/o fungicida, agentes promotores de la penetración y sales de amonio o sales de fosfonio, que incluyen no solamente principios activos formulados sino también agentes listos para usar (caldos de pulverización). Es objeto de la invención además, por último, el uso de estos agentes para controlar plagas de insectos y/o ácaros de araña y/o crecimiento de plantas no deseadas y/u hongos.

Como agentes promotores de la penetración se tienen en cuenta en el presente contexto son todas aquellas sustancias que se usan normalmente para mejorar la penetración de principios activos agroquímicos en las plantas. Los agentes promotores de la penetración se definen en este contexto por su capacidad para penetrar este licor de pulverización acuoso y/o desde el revestimiento de pulverización en la cutícula de la planta y por lo tanto aumentar la movilidad de los principios activos en la cutícula. El procedimiento que se describe en la bibliografía (Baur y col., 1997, Pesticide Science 51, 131-152) se puede usar para determinar esta propiedad.

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



en la que

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

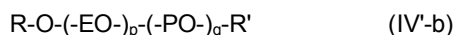
Un grupo preferente de agentes promotores de la penetración son los alcoxilatos de alcohol de fórmula



en la que

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

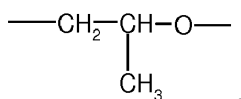
Un grupo preferente adicional de agentes promotores de la penetración son alcoxilatos de alcohol de fórmula



en la que

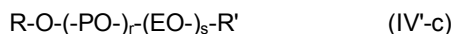
- R tiene el significado indicado anteriormente,
- R' tiene el significado indicado anteriormente,

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



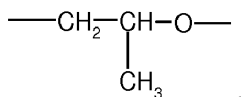
5 p representa números de 1 a 10 y
 q representa números de 1 a 10.

Un grupo preferente adicional de agentes promotores de la penetración son alcoxilatos de alcohol de fórmula



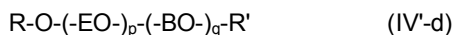
en la que

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



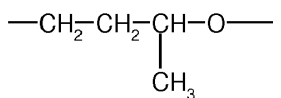
15 r representa números de 1 a 10 y
 s representa números de 1 a 10.

Un grupo preferente adicional de agentes promotores de la penetración son alcoxilatos de alcohol de fórmula



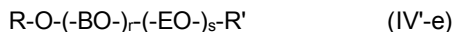
en la que

20 R y R' tienen los significados indicados anteriormente,
 EO representa CH₂-CH₂-O-,
 BO representa



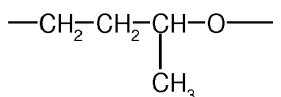
p representa números de 1 a 10 y
 q representa números de 1 a 10.

25 Un grupo preferente adicional de agentes promotores de la penetración son alcoxilatos de alcohol de fórmula



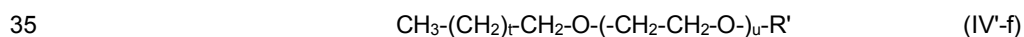
en la que

R y R' tienen los significados indicados anteriormente,
 BO representa



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

Un grupo preferente adicional de agentes promotores de la penetración son alcoxilatos de alcohol de fórmula



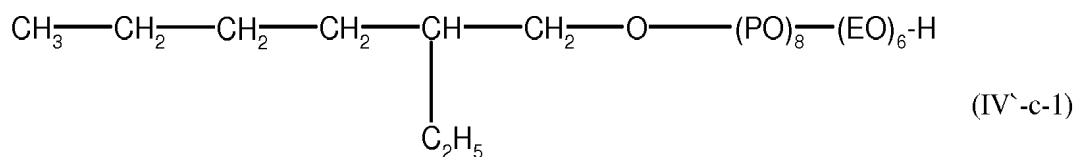
en la que

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

5 En las fórmulas indicadas anteriormente

R preferentemente representa 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.

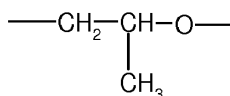
Como Ejemplo de un alcoxilato de alcohol de fórmula (IV'-c) se menciona alcoxilato de 2-etil-hexilo de fórmula



10

en la que

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



15 y

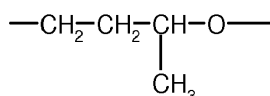
los números 8 y 6 representan valores promedio.

Como Ejemplo de un alcoxilato de alcohol de fórmula (IV'-d) se mencionan las fórmulas



en la que

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



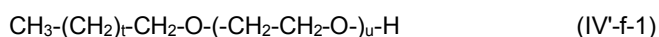
y

los números 10, 6 y 2 representan valores promedio.

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

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

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



30 en la que

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

Los alcoxilatos de alcohol están definidos en general mediante las fórmulas anteriores. En el caso de estas sustancias se trata de mezclas de sustancias del tipo indicado con diferentes longitudes de cadena. Los índices por lo tanto son valores medios que también se pueden desviar de los números enteros.

35

Se conocen los alcoxilatos de alcohol de las fórmulas indicadas, y algunos de ellos están disponibles en el mercado

o se pueden preparar mediante procedimientos conocidos (véase el documento WO 98/35 553, el documento WO 00/35 278 y el documento EP-A 0 681 865).

- 5 Como agentes promotores de la penetración se tienen en cuenta también, por ejemplo, sustancias que promueven la disponibilidad de los compuestos de fórmula (I) en el revestimiento de pulverización. Estos incluyen, por ejemplo, aceites minerales y vegetales. Como aceites se tienen en cuenta todos los aceites minerales o vegetales, opcionalmente modificados, que se pueden usar normalmente en agentes agroquímicos. A modo de ejemplo, se puede hacer mención al aceite de girasol, aceite de semilla de colza, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de colza, aceite de semilla de maíz, aceite de semilla de algodón y aceite de soja o los ésteres de dichos aceites. Se da preferencia al aceite de semilla de colza, aceite de girasol y sus ésteres de metilo o etilo.
- 10 La concentración del agente promotor de la penetración en los agentes de acuerdo con la invención puede variar dentro de un amplio intervalo. En el caso de un agente formulado para la protección de cultivos, generalmente es de un 1 a un 95 % en peso, preferentemente de un 1 a un 55 % en peso, de forma particularmente preferente de un 15 - 40 % en peso. En los agentes listos para usar (caldos de pulverización), las concentraciones están generalmente entre 0,1 y 10 g/l, preferentemente entre 0,5 y 5 g/l.
- 15 Los agentes para la protección de cultivos de acuerdo con la invención también pueden contener componentes adicionales, siendo ejemplos tensioactivos y/o adyuvantes de dispersión o emulsionantes.

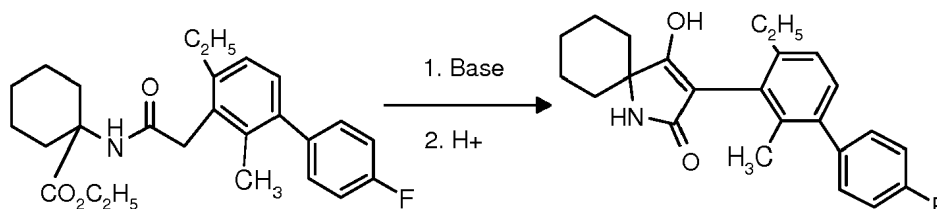
20 Como tensioactivos no iónicos o adyuvantes de dispersión se tienen en cuenta todas las sustancias de este tipo que se pueden usar normalmente en agentes agroquímicos. Se hace mención preferentemente a los copolímeros de bloque de óxido de polietileno-óxido de polipropileno, éteres de polietilenglicol de alcoholes lineales, productos de reacción de ácidos grasos con óxido de etileno y/o óxido de propileno, y también poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona, polímeros mixtos de poli(alcohol vinílico) y polivinilpirrolidona, y copolímeros del ácido (met)acrílico y ésteres (met)acrílicos, adicionalmente etoxilatos de alquilo y etoxilatos de alquilarilo, que opcionalmente pueden estar fosfatados y opcionalmente neutralizados con bases, haciendo mención, a modo de ejemplo, a los etoxilatos de sorbitol, y, también, a derivados de polioxialquilenamina.

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

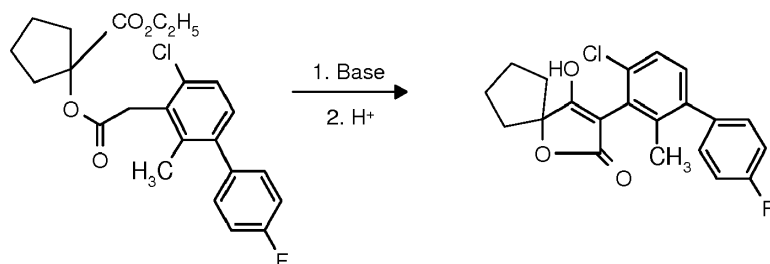
30 Un grupo preferente adicional de tensioactivos aniónicos o adyuvantes de dispersión son las siguientes sales que son de baja solubilidad en el aceite de la planta: sales de ácidos poliestirenosulfónicos, sales de ácidos polivinilsulfónicos, sales de productos de condensación de ácido naftalenosulfónico-formaldehído, sales de productos de condensación de ácido naftalenosulfónico, ácido fenolsulfónico y formaldehído, y sales del ácido lignosulfónico.

Como aditivos que pueden estar contenidos en las formulaciones de acuerdo con la invención son emulsionantes, inhibidores de espuma, conservantes, antioxidantes, colorantes y materiales de carga inerte.

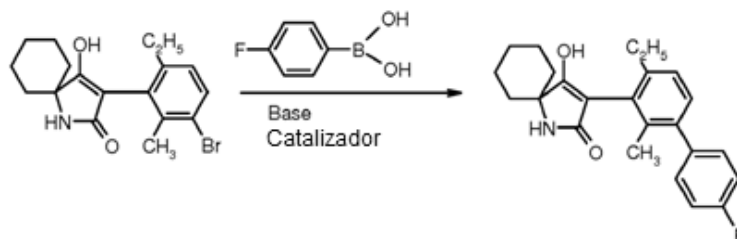
- 35 Emulsionantes preferentes son nonilfenoles etoxilados, productos de reacción de alquilfenoles con óxido de etileno y/o óxido de propileno, arilalquilfenoles etoxilados, y también arilalquilfenoles etoxilados y propoxilados, y también etoxilatos de arilalquilo y/o etoxipropoxilatos de arilalquilo sulfatados o fosfatados, haciendo mención a modo de ejemplo a los derivados de sorbitano, tal como ésteres de ácidos grasos de óxido de polietileno-sorbitano, y ésteres de ácidos grasos de sorbitano.
- 40 Si, de acuerdo con el procedimiento (A) se usa éster etílico de ácido N-[6-etil-2-metil-3-(4-fluoro-fenil)-fenilacetil]-1-amino-ciclohexan-carboxílico como sustancia de partida, entonces el transcurso del procedimiento de acuerdo con la invención puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:



- 45 Si, de acuerdo con el procedimiento (B) se usa éster etílico del ácido O-[2-cloro-6-metil-5-(4-fluoro-fenil)-fenilacetil]-1-hidroxi-ciclopentancarboxílico, entonces el transcurso del procedimiento de acuerdo con la invención puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:

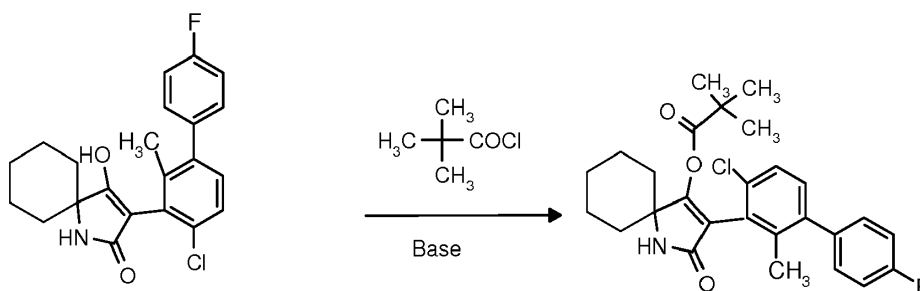


Si, de acuerdo con el procedimiento (C) se usa 3-[(6-etil-2-metil-3-brom)-fenil]-4-hidroxi-1-aza-espiro [4.5]-dec-3-en-2-ona y ácido 4-fluorofenilborónico como productos de partida, entonces el transcurso de la reacción puede reproducirse mediante el siguiente esquema:

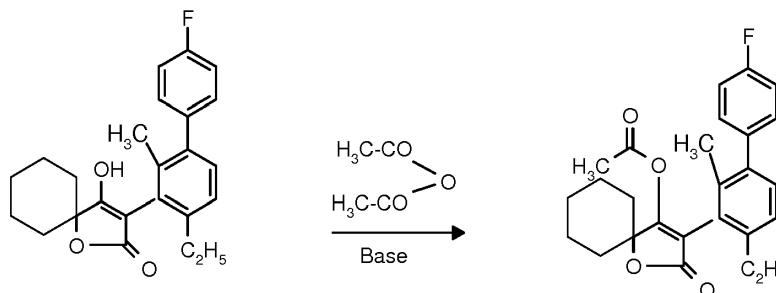


5

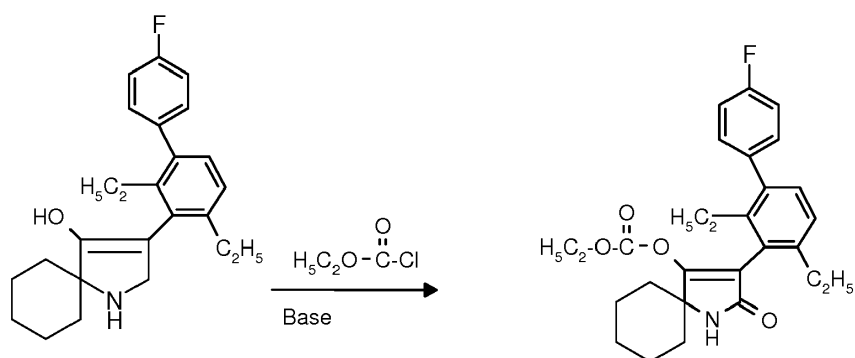
Si, de acuerdo con el procedimiento (Da) se usa 3-[(2-cloro-6-metil-5-(4-fluoro-fenil))-fenil]-4-hidroxi-1-aza-espiro [5.4]-dec-3-en-2-ona y cloruro de pivaloilo como sustancias de partida, entonces el transcurso del procedimiento de acuerdo con la invención puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:



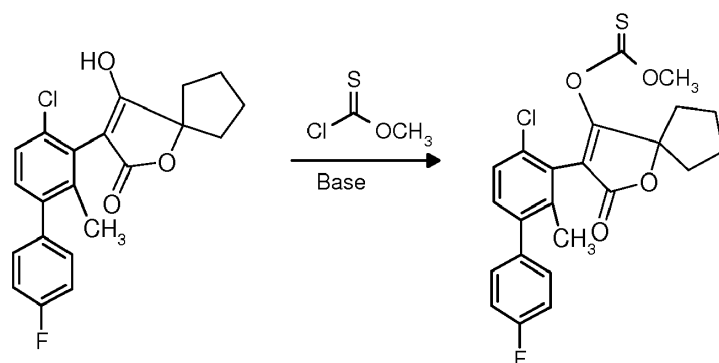
10 Si, de acuerdo con el procedimiento (D) (Variante β) se usa 3-[(6-etil-2-metil-3-(4-fluoro-fenil))-fenil]-4-hidroxi-1-oxa-espiro [5.4]-dec-3-en-2-ona y anhídrido acético como compuestos de partida, entonces el transcurso del procedimiento de acuerdo con la invención puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:



15 Si, de acuerdo con el procedimiento (E) se usa 3-[2,6-dietil-3-(4-fluorofenil)-fenil]-4-hidroxi-1-aza-espiro[5.4]-dec-3-en-2-ona y éster etílico de ácido clorofórmico como compuestos de partida, entonces el transcurso del procedimiento de acuerdo con la invención puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:

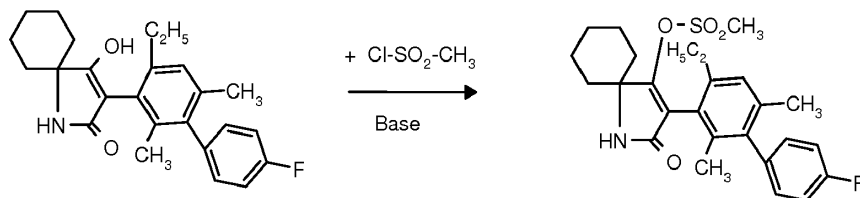


Si, de acuerdo con el procedimiento (F) se usa 3-[2-cloro-6-metil-5-(4-fluoro-fenil)-fenil]-4-hidroxi-1-oxa-espiro[4.4]-non-3-en-2-ona y éster metílico del ácido cloromonotiofórmico como productos de partida, entonces el transcurso de la reacción puede reproducirse de la siguiente manera:

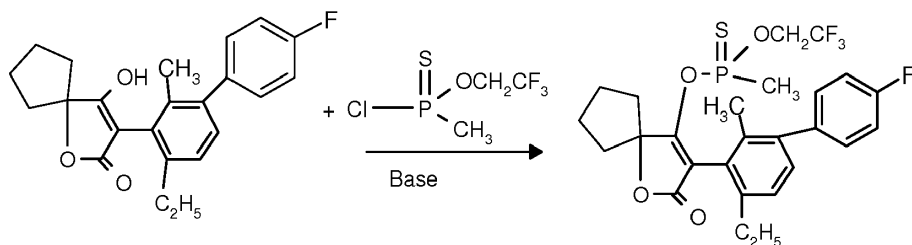


5

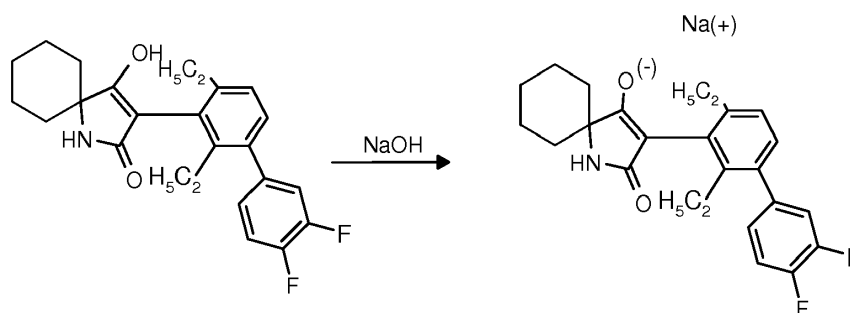
Si, de acuerdo con el procedimiento (G) se usa 2-[(6-etil-2,4-dimetil-3-(4-fluoro-fenil))-fenil]-4-hidroxi-1-aza-espiro[5.4]-dec-3-en-2-ona y cloruro de ácido metanosulfónico como productos de partida, entonces el transcurso de la reacción puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:



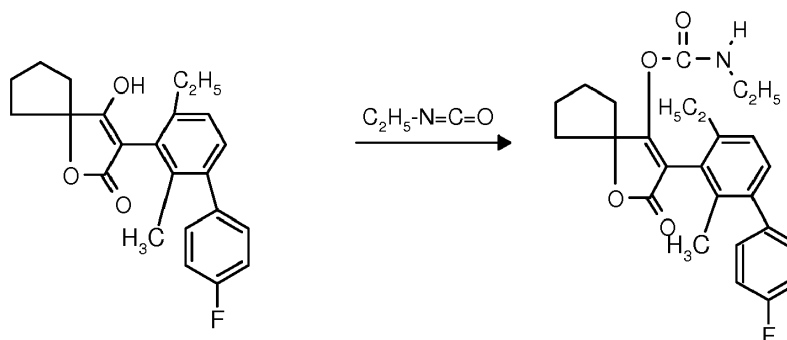
10 Si, de acuerdo con el procedimiento (H) se usa 3-[6-etil-2-metil-3-(4-fluoro-fenil)-fenil]-4-hidroxi-1-oxa-espiro[4.4]-non-3-en-2-ona y cloruro de ácido metantio-fosfónico-(éster 2,2,2-trifluoroetilico) como productos de partida, entonces el transcurso de la reacción puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:



15 Si, de acuerdo con el procedimiento (I) se usa 3-[2,6-Dietil-3-(3,4-difluoro-fenil)-fenil]-4-hidroxi-1-aza-espiro[5.4]-dec-3-en-2-ona y NaOH como componentes, entonces el transcurso del procedimiento de acuerdo con la invención puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:

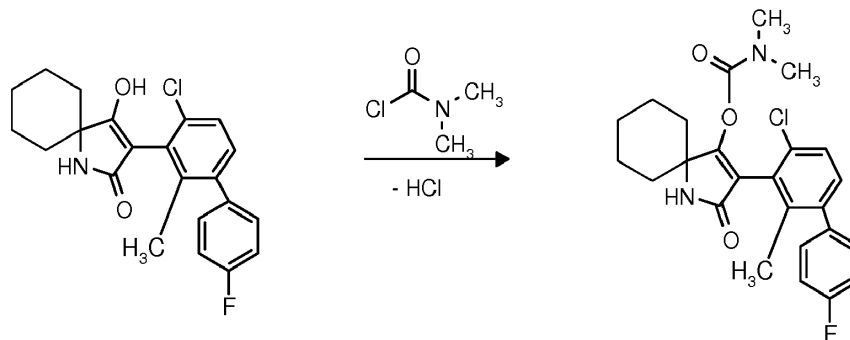


Si, de acuerdo con el procedimiento (J) (Variante α) se usa 3-[6-etil-2-metil-3-(4-fluoro-fenil)-fenil]-4-hidroxi-1-oxa-espiro[4.4]-non-3-en-2-ona e isocianato de etilo como productos de partida, entonces el transcurso de la reacción puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:

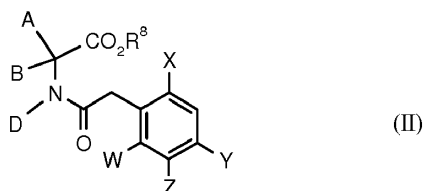


5

Si, de acuerdo con el procedimiento (J) (Variante β) se usa 3-[2-cloro-6-metil-5-(4-fluorofenil)-fenil]-4-hydroxi-1-aza-espiro[5.4]-dec-3-en-2-ona y cloruro de ácido de dimetilcarbamida como productos de partida, entonces el transcurso de la reacción puede reproducirse mediante el siguiente esquema:



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

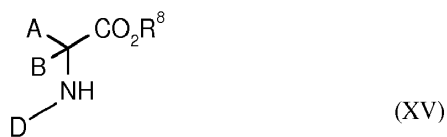


en la que

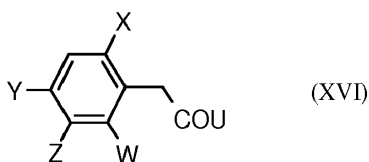
A, B, D, W, X, Y, Z y R^8 tienen los significados indicados anteriormente,

15 son nuevos.

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



en la que
A, B, D y R⁸ tienen los significados indicados anteriormente,
con derivados de ácido fenilacético sustituidos de fórmula (XVI)



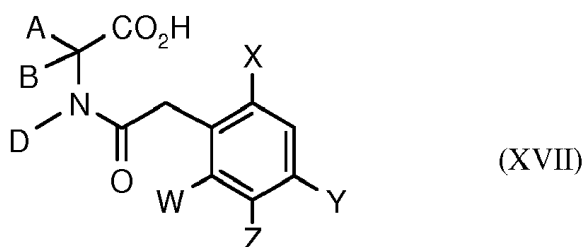
5

en la que

W, X, Y y Z
U
representa un grupo saliente introducido mediante reactivos de activación de ácido carboxílico tales como carbonildiimidazol, carbonildiimididas (tales como por ejemplo dicitohexilcarbodiimida), reactivos de fosforilación (tales como por ejemplo POCl₃, BOP-Cl), agentes de halogenación, tales como por ejemplo cloruro de tionilo, cloruro de oxalilo, fosgeno o éster de ácido clorofórmico,

10

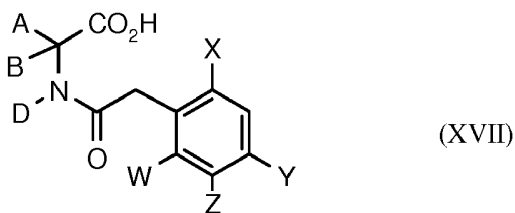
(Chem. Reviews 52, 237-416 (1953); Bhattacharya, Indian J. Chem. 6, 341-5, 1968) o cuando se esterifican acilaminoácidos de fórmula (XVII)



15

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

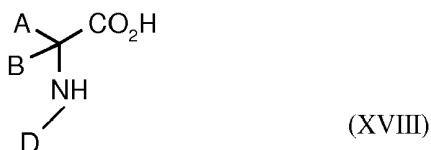
Los compuestos de fórmula (XVII)



20

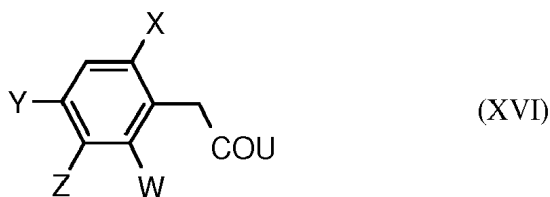
en la que
A, B, D, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente,
son nuevos.

Se obtienen los compuestos de fórmula (XVII), cuando se acilan aminoácidos de fórmula (XVIII)



25

en la que
A, B y D tienen los significados indicados anteriormente,
con haluros de ácido fenilacético sustituidos de fórmula (XVI)



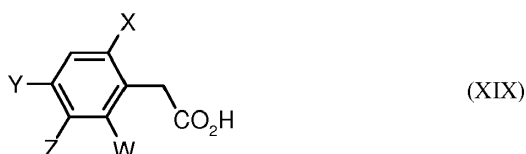
en la que

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

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

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

10 Se obtienen los compuestos de fórmula (XVI) por ejemplo, haciéndose reaccionar ácidos fenilacéticos sustituidos de fórmula (XIX)



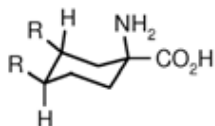
en la que

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

15 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 dado el caso hidrocarburos alifáticos o aromáticos clorados tales como tolueno o cloruro de metileno) a temperaturas de -20°C a 150°C, preferentemente de -10°C a 100°C.

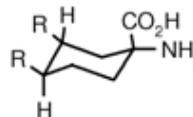
20 Los compuestos de fórmula (XV) y (XVIII) son conocidos en parte a partir de las solicitudes de patente citadas al principio y/o pueden prepararse según procedimientos conocidos (véase por ejemplo Compagnon, Miocque Ann. Chim. (Paris) [14] 5, S. 11-22, 23-27 (1970)).

25 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 se producen a este respecto en cada caso en diferentes formas isoméricas. De este modo se obtiene en las condiciones de la síntesis de Bucherer-Bergs principalmente los isómeros (denominado en adelante por simplificar como β), en los que los restos R y el grupo carboxilo se encuentran de manera ecuatorial, mientras que según las condiciones de la síntesis de Strecker se producen principalmente los isómeros (denominados en adelante por simplificar como α), en los que el grupo amino y los restos R se encuentran de manera ecuatorial.



Síntesis de Bucherer-Bergs

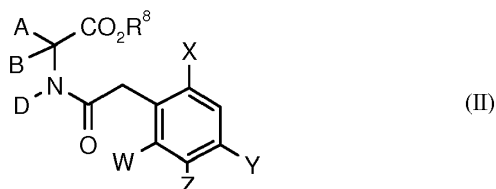
(Isómero β)



Síntesis de Strecker

(Isómero α)

30 (L. Munday, J. Chem. Soc. 4372 (1961); J.T. Eward, C. Jitrangeri, Can. J. Chem. 53, 3339 (1975). Además pueden prepararse las sustancias de partida de fórmula (II) usadas en el procedimiento (A) anterior



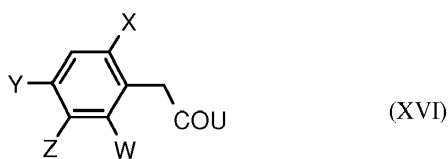
en la que

A, B, D, W, X, Y, Z y R⁸ tienen los significados indicados anteriormente, haciéndose reaccionar aminonitrilos de fórmula (XX)

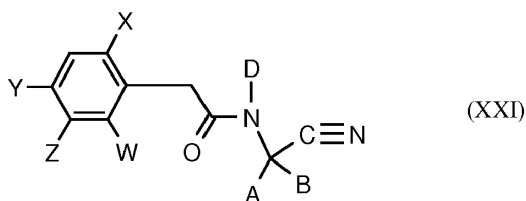


5 en la que

A, B y D tienen los significados indicados anteriormente, con haluros de ácido fenilacético sustituidos de fórmula (XVI)



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

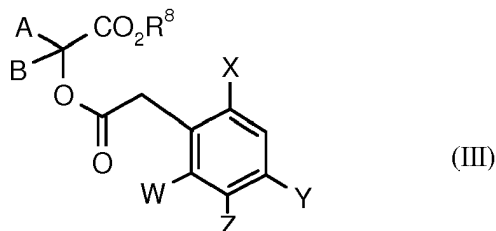


15 en la que A, B, D, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, y estos se someten a continuación a una alcoholisis ácida (documento EP-A-595130).

Los compuestos de fórmula (XXI) son asimismo nuevos.

Los compuestos de fórmula (XX) son conocidos por las solicitudes de patente citados al principio y/o pueden prepararse según métodos indicados en el mismo.

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



en la que

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

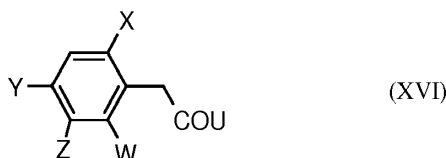
25 Estos pueden prepararse según métodos en principios conocidos.

De este modo, los compuestos de fórmula (III) se obtienen por ejemplo, cuando se acilan ésteres de ácido 2-hidroxicarboxílico de fórmula (XXII)



en la que

A, B y R⁸ tienen los significados indicados anteriormente,
con haluros de ácido fenilacético sustituidos de fórmula (XVI)



5

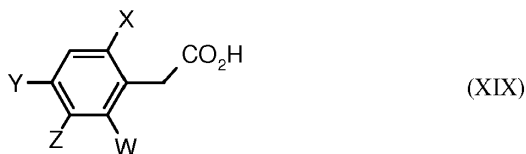
en la que

W, X, Y, Z y U tienen los significados indicados anteriormente,
(Chem. Reviews 52, 237-416 (1953) y solicitudes citadas al principio).

Los compuestos de fórmula (XXII) son asimismo conocidos por las solicitudes citadas al principio.

10 Los compuestos de fórmula (XIX) son nuevos.

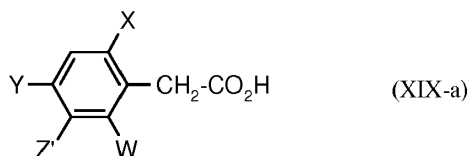
Por ejemplo se obtienen los compuestos de fórmula (XIX),



en la que

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

15 a) cuando se hacen reaccionar compuestos de fórmula (XIX-a)



en la que

X e Y tienen el significado indicado anteriormente,
Z' representa cloro, bromo o yodo, preferentemente representa bromo,

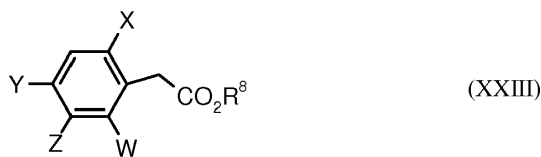
20 con ácidos borónicos o derivados de ácido borónico de fórmula (IV)



en la que

Z y R⁹ tienen el significado indicado anteriormente,

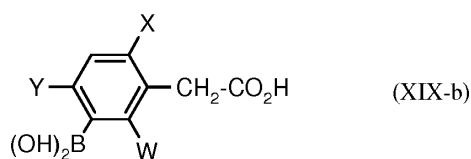
25 en presencia de un disolvente, de una base y de un catalizador (preferentemente de una sal de paladio o complejos de paladios, tales como por ejemplo tetrakis(trifenilfosfina)) paladio o β) cuando se saponifican ésteres de ácido fenilacético fórmula (XXIII)



en la que

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

5 en presencia de ácidos o bases, en presencia de un disolvente en las condiciones convencionales conocidas en general o
 y) cuando se hacen reaccionar ácidos fenilacéticos de fórmula (XIX-b)



en la que

10 W, X y Z tienen el significado indicado anteriormente, con halocompuestos de fórmula (XXIV),



en la que

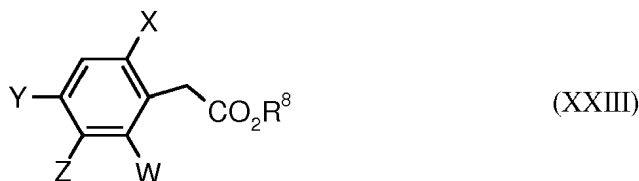
Z tiene el significado indicado anteriormente y Hal representa cloro, bromo o yodo, preferentemente representa bromo y yodo,

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

20 Los compuestos de fórmulas (IV) y (XXIV) son conocidos en parte, en parte se encuentran comercialmente disponibles o pueden prepararse según procedimientos conocidos en principio. Los ácidos fenilacéticos de fórmula (XIX-a) son en parte nuevos y pueden prepararse en principio según procedimientos descritos en los documentos WO 97/01 535, WO 97/36 868 y WO 98/05 638. Los compuestos de fórmula (XIX-b) son en parte conocidos por el documento WO 05/016873 o pueden prepararse según los procedimientos que se describen en el mismo.

Los compuestos de fórmula (XXIII) son nuevos.

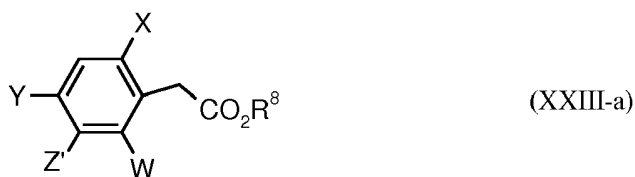
Los compuestos de fórmula (XXIII)



25 en la que

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

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



30 en la que

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

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



en la que

Z y R⁹ tienen el significado indicado anteriormente,

- 5 en presencia de un disolvente, de una base y de un catalizador (preferentemente de una sal de paladio o de un complejo de paladio mencionado anteriormente).

Los ésteres de ácido fenilacético de fórmula (XXIII-a) son en parte nuevos y pueden prepararse en principio según los procedimientos que se describen en las solicitudes WO 97/01535, WO 97/36868 y WO 98/05638.

- 10 Los compuestos de fórmulas (I-1'-a) a (I-2'-g) necesarios en el procedimiento (C) anterior como sustancias de partida, en los que A, B, D, W, X e Y tienen el significado indicado anteriormente y Z' representa cloro, bromo o yodo, preferentemente representa bromo, son en parte nuevos y en parte conocidos o pueden prepararse de acuerdo con los procedimientos descritos al principio.

- 15 Los haluros de ácido de fórmula (V) necesarios para realizar los procedimientos de acuerdo con la invención (D), (E), (F), (G), (H), (I) y (J) además como sustancias de partida, anhídridos de ácido carboxílico de fórmula (VI), ésteres de ácido clorofórmico o tioésteres de ácido clorofórmico de fórmula (VII), ésteres de ácido cloromonotiofórmico o éteres de ácido cloroditiofórmico de fórmula (VIII), cloruros de ácido sulfónico de fórmula (IX), compuestos de fósforo de fórmula (X) y hidróxidos de metal, alcóxidos de metal o aminas de fórmula (XI) y (XII) e isocianatos de fórmula (XIII) y cloruros de ácido de carbamida de fórmula (XIV) son compuestos conocidos en general de la química orgánica o inorgánica.

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

- 25 Como diluyentes pueden emplearse en el procedimiento de acuerdo con la invención (A) todos los disolventes orgánicos inertes. Preferentemente pueden usarse hidrocarburos tales como tolueno y xileno, asimismo éteres, tales como dibutil éter, tetrahidrofurano, dioxano, glicoldimetil éter y diglicoldimetil éter, además disolventes polares, tales como dimetilsulfóxido, sulfolano, dimetilformamida y N-metil-pirrolidona, así como alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, iso-propanol, butanol, iso-butanol y terc-butanol.

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

Las temperaturas de reacción en la realización del procedimiento de acuerdo con la invención (A) pueden variarse dentro de un mayor intervalo. En general se trabaja a temperaturas entre 0°C y 250°C, preferentemente entre 50°C y 150°C.

- 40 El procedimiento de acuerdo con la invención (A) se realiza en general a presión normal.

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

- 45 El procedimiento (B) se caracteriza por que compuestos de fórmula (III), en la que A, B, W, X, Y, Z y R⁸ tienen los significados indicados anteriormente, en presencia de un diluyente y en presencia de una base se someten a una condensación intramolecular.

- 50 Como diluyentes pueden emplearse en el procedimiento (B) de acuerdo con la invención todos los disolventes orgánicos inertes. Preferentemente pueden usarse hidrocarburos, tales como tolueno y xileno, asimismo éteres, tales como dibutil éter, tetrahidrofurano, dioxano, glicoldimetil éter y diglicoldimetil éter, además disolventes polares, tales como dimetilsulfóxido, sulfolano, dimetilformamida y N-metil-pirrolidona. Además pueden emplearse alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, iso-propanol, butanol, iso-butanol y terc-butanol.

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

Las temperaturas de reacción pueden variarse en la realización del procedimiento de acuerdo con la invención (B) dentro de un mayor intervalo. En general se trabaja a temperaturas entre 0°C y 250°C, preferentemente entre 50°C y 150°C.

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

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

Para realizar el procedimiento de acuerdo con la invención (C) son adecuados complejos de paladio(0) como catalizador. Se prefiere por ejemplo tetrakis-(trifenilfosfina)paladio. Dado el caso pueden emplearse también sales de paladio(II), por ejemplo PdCl₂, Pd(NO₃)₂.

Como aceptores de ácido para realizar el procedimiento de acuerdo con la invención (C) se tienen en cuenta bases inorgánicas u orgánicas. Entre estos figuran preferentemente hidróxidos, acetatos, carbonatos o hidrogenocarbonatos de metal alcalinotérreo o metal alcalino, tales 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 hidrogenocarbonato de potasio, fluoruros alcalinos, tales como por ejemplo fluoruro de cesio, así como aminas terciarias, tales como trimetilamina, trietilamina, tributilamina, N,N-dimetilanilina, N,N-dimetilbencilamina, piridina, N-metilpiperidina, N-metilmorfolina, N,N-dimetilaminopiridina, diazabicyclooctano (DABCO), diazabicyclononeno (DBN) o diazabicycloundeceno (DBU).

Como diluyente para realizar el procedimiento de acuerdo con la invención (C) se tienen en cuenta agua, disolventes orgánicos y cualquier mezcla de los mismos. A modo de ejemplo se mencionan: hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, tales como por ejemplo éter de petróleo, hexano, heptano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno, xileno o decalina; hidrocarburos halogenados, tales como por ejemplo clorobenceno, diclorobenceno, cloruro de metileno, cloroformo, tetraclorometano, dicloro-, tricloroetano o tetracloroetileno; éteres, tales como dietil-, diisopropil-, metil-t-butil-, metil-t-amil éter, dioxano, tetrahidrofurano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano, dietilenglicoldimetil éter o anisol; alcoholes, tales como metanol, etanol, n- o i-propanol, n-, iso-, sec- o terc-butanol, etanodiol, propano-1,2-diol, etoxietanol, metoxietanol, dietilenglicolmonometil éter, dietilenglicolmonoetil éter; agua.

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

En la realización del procedimiento de acuerdo con la invención (C) se emplean los derivados de ácido(s) borónico(s) de fórmula (IV), en la que Z tiene el significado indicado anteriormente y compuestos de fórmulas (I-1'-a) a (I-2'-g), en las que A, B, D, W, X, Y y Z' tienen el significado indicado anteriormente, en la relación molar 1:1 a 3:1, preferentemente de 1:1 a 2:1. Del catalizador se emplea en general de 0,005 a 0,5 moles, preferentemente de 0,01 moles a 0,1 moles por mol de los compuestos de fórmulas (I-1'-a) a (I-2'-g). La base se emplea en general en un exceso.

El procedimiento (D-α) se caracteriza por que se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) en cada caso con haluros de ácido carboxílico de fórmula (V) dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aglutinante ácido.

Como diluyentes, en el procedimiento (D-α) de acuerdo con la invención pueden emplearse todos los disolventes que son inertes frente a los haluros de ácido. Se da preferencia al uso de hidrocarburos, tal como bencina, benceno, tolueno, xileno y tetralina, además hidrocarburos halogenados, tal como cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno y o-diclorobenceno, además cetonas, tal como acetona y metil isopropil cetona, además éteres, tal como dietil éter, tetrahidrofurano y dioxano, adicionalmente ésteres carboxílicos, tal como acetato de etilo, y también disolventes fuertemente polares, tal como dimetilsulfóxido y sulfolano. Si el haluro de ácido es lo suficientemente estable a la hidrólisis, la reacción también se puede realizar en presencia de agua.

Como aglutinantes ácidos, cuando se realiza la reacción de acuerdo con el procedimiento (D-α) de acuerdo con la invención, se tienen en cuenta todos los aceptores de ácido habituales. Se pueden usar preferentemente los siguientes: aminas terciarias tal como trietilamina, piridina, diazabicyclooctano (DABCO), diazabicycloundeceno

(DBU), diazabiclononeno (DBN), base de Hünig y N,N-dimetilanilina, además óxidos de metales alcalinotérreos tal como óxido de magnesio y óxido de calcio, además carbonatos de metales alcalinos y carbonatos de metales alcalinotérreos tal como carbonato de sodio, carbonato de potasio y carbonato de calcio, e hidróxidos de metales alcalinos tal como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

- 5 En el procedimiento (D- α) de acuerdo con la invención, las temperaturas de reacción se pueden variar dentro de un intervalo amplio. En general, se trabaja a temperaturas entre -20 °C y + 150 °C, preferentemente entre 0 °C y 100 °C.

10 Cuando se realiza el procedimiento (D- α) de acuerdo con la invención, los materiales de partida de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) y el haluro de carbonilo de fórmula (V) en cada caso se usan generalmente en cantidades aproximadamente equivalentes. Sin embargo, también es posible usar el haluro de ácido carboxílico en un exceso mayor (hasta 5 moles). El tratamiento se realiza según procedimientos habituales.

El procedimiento (D- β) se caracteriza porque los compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) en cada caso se hacen reaccionar con los anhídridos carboxílicos de fórmula (VI), dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aglutinante ácido.

- 15 Como diluyentes en el procedimiento (D- β) de acuerdo con la invención pueden usarse preferentemente los diluyentes que también se tienen en cuenta cuando se usan haluros de ácido. Además, un anhídrido de ácido carboxílico usado en exceso también puede funcionar simultáneamente como diluyente.

En el procedimiento (D- β), los aglutinantes ácidos que se añaden, si fuera apropiado, son preferentemente los aglutinantes ácidos que también son preferentes cuando se usan haluros de ácido.

- 20 En el procedimiento (D- β) de acuerdo con la invención, las temperaturas de reacción se pueden variar dentro de un intervalo mayor. En general, se trabaja a temperaturas entre -20 °C y + 150 °C, preferentemente entre 0 °C y 100 °C.

25 Cuando se realiza el procedimiento (D- β) de acuerdo con la invención, los materiales de partida de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) y el anhídrido de ácido carboxílico de fórmula (VI) se usan en cada caso en cantidades aproximadamente equivalentes. Sin embargo, también es posible usar el anhídrido de ácido carboxílico en un exceso grande (hasta 5 moles). El tratamiento se realiza según los procedimientos habituales.

En general, se procede de modo que el diluyente y el exceso de anhídrido de ácido carboxílico así como el ácido carboxílico que se forma se retiran por destilación o por lavado con un disolvente orgánico o con agua.

- 30 El procedimiento (B) se caracteriza porque los compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) en cada caso se hacen reaccionar con ésteres de ácido clorofórmico o tioésteres de ácido clorofórmico de fórmula (VII), dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aglutinante ácido.

35 Como aglutinantes ácidos para el procedimiento (E) de acuerdo con la invención se tienen en cuenta todos los aceptores de ácido habituales. Pueden usarse preferentemente aminas terciarias tales como trietilamina, piridina, DABCO, DBU, DBN, base de Hünig y N,N-dimetilanilina, asimismo óxidos de metales alcalinotérreos tales como óxido de magnesio y óxido de calcio, además carbonatos de metales alcalinos y carbonatos de metales alcalinotérreos tales como carbonato de sodio, carbonato de potasio y carbonato de calcio, e hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

40 Como diluyentes que se pueden usar en el procedimiento (E) de acuerdo con la invención todos los disolventes que son inertes frente a los ésteres de clorofórmico o a los tioésteres de ácido clorofórmico. Se da preferencia al uso de hidrocarburos, tales como bencina, benceno, tolueno, xileno y tetralina, además de hidrocarburos halogenados, tales como cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno y o-diclorobenceno, además cetonas, tal como acetona y metil isopropil cetona, además de éteres, tales como dietil éter, tetrahidrofurano y dioxano, adicionalmente ésteres carboxílicos, tales como acetato de etilo, además nitrilos tales como acetonitrilo y también disolventes muy polares, tales como dimetilsulfóxido y sulfolano.

- 45 Durante la realización del procedimiento (E) de acuerdo con la invención, las temperaturas de reacción se pueden variar dentro de un intervalo amplio. Si se trabaja en presencia de un diluyente y de un aglutinante ácido, entonces las temperaturas de reacción se encuentran en general entre -20°C y +100°C, preferentemente entre 0°C y 50°C.

El procedimiento de acuerdo con la invención (E) se realiza en general a presión normal.

50 Cuando se realiza el procedimiento (E) de acuerdo con la invención, los materiales de partida de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) y los correspondientes ésteres de ácido clorofórmico o tioésteres de ácido clorofórmico de fórmula (VII) se usan generalmente en cada caso en cantidades aproximadamente equivalentes. Sin embargo, también es posible usar el uno o el otro componente en un exceso mayor (de hasta 2 moles). El tratamiento se realiza según procedimientos habituales. En general, se procede de modo que se retiran las sales que han precipitado y se concentra la mezcla de reacción que permanece eliminando el diluyente por extracción.

El procedimiento de acuerdo con la invención (F) se caracteriza por que se hacen reaccionar compuestos de

fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) en cada caso con compuestos de fórmula (VIII) en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aglutinante ácido.

5 En el procedimiento de preparación (F), por mol de compuesto de partida de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) se emplea aproximadamente 1 mol éster de ácido cloromonotiofórmico o éster de ácido cloroditiofórmico de fórmula (VIII) a de 0 a 120°C, preferentemente a de 20 a 60°C.

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

Preferentemente se emplean dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano, dimetilformamida o cloruro de metileno.

10 Si, en una forma de realización preferida mediante la adición de agentes de desprotonación fuertes tales como por ejemplo hidruro de sodio o terc-butilato de potasio se prepara la sal de enolato de los compuestos (I-1-a) a (I-2-a), puede prescindirse de la adición adicional de aglutinantes ácidos.

Si se emplean aglutinantes ácidos, entonces se tienen en cuenta bases inorgánicas u orgánicas habituales, a modo de ejemplo se exponen hidróxido de sodio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, piridina, trietilamina.

15 La reacción puede realizarse a presión normal o bajo presión elevada, preferentemente se trabaja a presión normal. El tratamiento tiene lugar según métodos habituales.

El procedimiento de acuerdo con la invención (G) se caracteriza por que se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) en cada caso con cloruros de ácido sulfónico de fórmula (IX) dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aglutinante ácido.

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

Como diluyentes añadidos dado el caso se tienen en cuenta todos los disolventes orgánicos polares inertes tales como éteres, amidas, nitrilos, sulfonas, sulfóxidos o hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno.

Preferentemente se emplean dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano, dimetilformamida, cloruro de metileno.

25 Si, en una forma de realización preferida mediante la adición de agentes de desprotonación fuertes (tales como por ejemplo hidruro de sodio o terc-butilato de potasio) se prepara la sal de enolato de los compuestos (I-1-a) a (I-2-a), puede prescindirse de la adición adicional de aglutinantes ácidos.

Si se emplean aglutinantes ácidos, entonces se tienen en cuenta bases inorgánicas u orgánicas habituales, a modo de ejemplo se exponen hidróxido de sodio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, piridina, trietilamina.

30 La reacción puede realizarse a presión normal o bajo presión elevada, preferentemente se trabaja a presión normal. El tratamiento tiene lugar según métodos habituales.

El procedimiento de acuerdo con la invención (H) se caracteriza por que se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) en cada caso con compuestos de fósforo de fórmula (X) dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aglutinante ácido.

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

Como diluyentes añadidos dado el caso se tienen en cuenta todos los disolventes orgánicos polares, inertes, tales como éteres, amidas, nitrilos, alcoholes, sulfuros, sulfonas, sulfóxidos etc.

40 Preferentemente se emplean acetonitrilo, dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano, dimetilformamida, cloruro de metileno.

Como aglutinantes ácidos añadidos dado el caso se tienen en cuenta bases inorgánicas u orgánicas habituales tales como hidróxidos, carbonatos o aminas. A modo de ejemplo se exponen hidróxido de sodio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, piridina, trietilamina.

45 La reacción puede llevarse a cabo a presión normal o bajo presión elevada, preferentemente se trabaja a presión normal. El tratamiento tiene lugar según métodos habituales de la química orgánica. La purificación de los productos finales que se producen tiene preferentemente mediante cristalización, purificación cromatográfica o mediante la denominada "destilación", es decir, eliminación de los constituyentes volátiles a vacío.

50 El procedimiento (I) se caracteriza por que se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) con hidróxidos de metal o alcóxidos de metal de fórmula (XI) o aminas de fórmula (XII), dado el caso en presencia de un diluyente.

Como diluyente, en el procedimiento de acuerdo con la invención (I) pueden emplearse preferentemente éteres tales como tetrahidrofurano, dioxano, dietil éter o pero alcoholes tales como metanol, etanol, isopropanol, pero también agua.

El procedimiento de acuerdo con la invención (I) se realiza en general a presión normal.

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

El procedimiento de acuerdo con la invención (J) se caracteriza por que se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) en cada caso con (J-α) compuestos de fórmula (XIII) dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un catalizador o (J-β) con compuestos de fórmula (XIV) dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aglutinante ácido.

- 10 El procedimiento de preparación (J-α) se hace reaccionar por mol de compuesto de partida de fórmulas (I-1-a) a (I-2-a) aproximadamente 1 mol de isocianato de fórmula (XIII) a de 0 a 100°C, preferentemente a de 20 a 50°C.

Como diluyentes añadidos dado el caso se tienen en cuenta todos los disolventes orgánicos inertes, tales como éteres, amidas, nitrilos, sulfonas, sulfóxidos.

- 15 Dado el caso pueden añadirse catalizadores para acelerar la reacción. Como catalizadores pueden emplearse de manera muy ventajosa compuestos orgánicos de estaño, tales como por ejemplo dilaurato de dibutilestaño. Preferentemente se trabaja a presión normal.

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

- 20 Como diluyentes añadidos dado el caso se tienen en cuenta todos los disolventes orgánicos polares tales como éteres, amidas, sulfonas, sulfóxidos o hidrocarburos halogenados.

Preferentemente se emplean dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano, dimetilformamida o cloruro de metileno.

- 25 Si, en una forma de realización preferida mediante la adición de agentes de desprotonación fuertes (tales como por ejemplo hidruro de sodio o terc-butilato de potasio) se prepara la sal de enolato de los compuestos (I-1-a) a (I-2-a), puede prescindirse de la adición adicional de aglutinantes ácidos.

Si se emplean aglutinantes ácidos, entonces se tienen en cuenta bases inorgánicas u orgánicas habituales, a modo de ejemplo se mencionan hidróxido de sodio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, trietilamina o piridina.

La reacción puede realizarse a presión normal o bajo presión elevada, preferentemente se trabaja a presión normal. El tratamiento tiene lugar según métodos habituales.

- 30 Los principios activos de acuerdo con la invención, en combinación con buena tolerancia de la planta y toxicidad favorable para animales de sangre caliente y siendo bien tolerados por el medio ambiente, son adecuados para proteger plantas y órganos de plantas, para aumentar los rendimientos de las cosechas, para mejorar la calidad del material cosechado y para combatir plagas animales, en particular insectos, arácnidos, helmintos, nemátodos y moluscos, que se presentan en agricultura, en horticultura, en industria pecuaria, en bosques, en jardines y en instalaciones de ocio, en la protección de productos almacenados y de materiales, y en el sector de la higiene. Se pueden usar preferentemente como agentes para la protección de cultivos. Son activos frente a especies generalmente sensibles y resistentes y frente a todas o algunas etapas del desarrollo. Las plagas que se han mencionado anteriormente incluyen:

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

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

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

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

- 50 Del orden de los coleópteros por ejemplo *Acalymma vittatum*, *Acanthoscelides obtectus*, *Adoretus* spp., *Agelastica alni*, *Agriotes* spp., *Amphimallon solstitialis*, *Anobium punctatum*, *Anoplophora* spp., *Anthonomus* spp., *Anthrenus* spp., *Apion* spp., *Apogonia* spp., *Atomaria* spp., *Attagenus* spp., *Bruchidius obtectus*, *Bruchus* spp., *Cassida* spp.,

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

Del orden de los colémbolos por ejemplo Onychiurus armatus.

Del orden de los diplópodos por ejemplo Blaniulus guttulatus.

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

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

25 De la clase de los helmintos por ejemplo Ancylostoma duodenale, Ancylostoma ceylanicum, Ancylostoma braziliense, 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, Hyostrogylus spp., Loa Loa, Nematodirus spp., Oesophagostomum spp., Opisthorchis spp., Onchocerca volvulus, Ostertagia spp., Paragonimus spp., Schistosoma spp., Strongyloides fuelleborni, Strongyloides stercoralis, Strongyloides spp., Taenia saginata, Taenia solium, Trichinella spiralis, Trichinella nativa, Trichinella britovi, Trichinella nelsoni, Trichinella pseudopsiralis, Trichostrongylus spp., Trichuris trichuria, Wuchereria bancrofti.

Además pueden combatirse protozoos, tales como Eimeria.

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

40 Del orden de los homópteros por ejemplo Acyrthosiphon spp., Acrogonia spp., Aeneolamia spp., Agonoscena spp., Aleurodes spp., Aleurolobus barodensis, Aleurothrixus spp., Amrasca spp., Anuraphis cardui, Aonidiella spp., Aphanostigma piri, Aphis spp., Arboridia apicalis, Aspidiella spp., Aspidiotus spp., Atanus spp., Aulacorthum solani, Bemisia spp., Brachycaudus helichrysi, Brachycolus spp., Brevicoryne brassicae, Calligypona marginata, Carneiocephala fulgida, Ceratovacuna lanigera, Cercopidae, Ceroplastes spp., Chaetosiphon fragaefolii, Chionaspis tegalensis, Chlorita onukii, Chromaphis juglandicola, Chrysomphalus ficus, Cicadulina mbila, Coccomytilus halli, Coccus spp., Cryptomyzus ribis, Dalbulus spp., Dialeurodes spp., Diaphorina spp., Diaspis spp., Drosicha spp., Dysaphis spp., Dysmicoccus spp., Empoasca spp., Eriosoma spp., Erythroneura spp., Euscelis bilobatus, Ferrisia spp., Geococcus coffeae, Hieroglyphus spp., Homalodisca coagulata, Hyalopterus arundinis, Icerya spp., Idiocerus spp., Idioscopus spp., Laodelphax striatellus, Lecanium spp., Lepidosaphes spp., Lipaphis erysimi, Macrosiphum spp., Mahanarva spp., Melanaphis sacchari, Metcalfiella spp., Metopolophium dirhodum, Monellia costalis, Monelliopsis pecanis, Myzus spp., Nasonovia ribisnigri, Nephrotettix 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., Protospulvinaria pyriformis, Pseudaulacaspis pentagona, Pseudococcus spp., Psylla spp., Pteromalus spp., Pyrrilla 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 spp., Trioza spp., Typhlocyba spp., Unaspis spp., Viteus vitifolii, Zyginia spp.

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

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

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

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

25 Del orden de los ortópteros por ejemplo *Acheta domesticus*, *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Dichroplus* spp., *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 *Scutigereilla* spp.

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

Del orden de los tisanuros ejemplo *Lepisma saccharina*.

35 Los nemátodos fitoparasíticos incluyen, por ejemplo, *Aphelenchoides* spp., *Bursaphelenchus* spp., *Ditylenchus* spp., *Globodera* spp., *Heterodera* spp., *Longidorus* spp., *Meloidogyne* spp., *Pratylenchus* spp., *Radopholus similis*, *Trichodorus* spp., *Tylenchulus semipenetrans*, *Xiphinema* spp.

40 Los compuestos de acuerdo con la invención pueden usarse en determinadas concentraciones o cantidades de aplicación también 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 (inclusive agentes contra viroides) o como agentes contra MLO (organismo de tipo micoplasma) y RLO (organismo de tipo Rickettsia). Estos pueden emplearse también como productos intermedios o previos para la síntesis de principios activos adicionales.

45 Los principios activos se pueden convertir en formulaciones habituales, tal como soluciones, emulsiones, polvos humectables, suspensiones a base de agua y aceite, polvos, polvos finos, pastas, polvos solubles, gránulos solubles, gránulos para esparcir, concentrados de suspoemulsión, compuestos naturales impregnados con el principio activo, sustancias sintéticas impregnadas con el principio activo, fertilizantes y también microencapsulaciones en sustancias poliméricas.

50 Estas formulaciones se producen de una manera conocida, por ejemplo por mezcla de los principios activos con extensores, es decir, disolventes líquidos, y/o vehículos sólidos, opcionalmente con el uso de tensioactivos, es decir, emulsionantes y/o agentes dispersantes, y/o formadores de espuma. Las formulaciones se producen en plantas de producción adecuadas o además antes o durante la aplicación.

55 Para uso como agentes auxiliares, son adecuadas sustancias que son adecuadas para transmitir, a la composición en sí misma y/o a las preparaciones derivadas de las mismas (por ejemplo caldos de pulverización, tratamientos de semillas), propiedades particulares tal como determinadas propiedades técnicas y/o también propiedades biológicas particulares. Los agentes auxiliares típicos incluyen: extensores, disolventes y vehículos.

Extensores adecuados son, por ejemplo, agua, líquidos químicos orgánicos polares y no polares, por ejemplo de las clases de los hidrocarburos aromáticos y no aromáticos (tales como parafinas, alquilbencenos, alquilnaftalenos, clorobencenos), los alcoholes y polioles (los cuales, si fuera apropiado, también pueden estar sustituidos, eterificados y/o esterificados), las cetonas (tales como acetona, ciclohexanona), ésteres (que incluyen grasas y aceites) y (poli)éteres, las aminas sin sustituir y sustituidas, amidas, lactamas (tales como N-alquilpirrolidonas) y lactonas, las sulfonas y sulfóxidos (tales como dimetilsulfóxido).

Si el extensor usado es agua, también es posible usar, por ejemplo, disolventes orgánicos en forma de disolventes auxiliares. Básicamente, los disolventes líquidos adecuados son: compuestos aromáticos tal como xileno, tolueno o alquilnaftalenos, hidrocarburos aromáticos clorados y alifáticos clorados tal como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos tal como ciclohexano o parafinas, por ejemplo fracciones de petróleo, aceites minerales y vegetales, alcoholes tal como butanol o glicol y también sus éteres y ésteres, cetonas tal como acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona o ciclohexanona, disolventes muy polares tal como dimetilsulfóxido, y también agua.

De acuerdo con la invención, un vehículo es una sustancia orgánica o inorgánica, natural o sintética que puede ser sólida o líquida y con el que se mezclan los principios activos o se unen para mejor aplicabilidad, en particular para la aplicación a plantas o a partes de plantas. El vehículo sólido o líquido generalmente es inerte y debería ser adecuado para su uso en agricultura.

Como vehículos sólidos se tienen en cuenta:

por ejemplo sales de amonio y polvos de rocas naturales, tal como caolines, arcillas, talco, caliza, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas, y polvos de rocas sintéticas, tal como sílice, alúmina y silicatos finamente divididos; los vehículos sólidos útiles para gránulos incluyen: por ejemplo, rocas naturales trituradas y fraccionadas tal como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita y dolomita, y también gránulos sintéticos de polvos inorgánicos y orgánicos, y gránulos de material orgánico tal como papel, serrín, cáscaras de coco, mazorcas de maíz y tallos de tabaco; los agentes emulsionantes y/o formadores de espuma incluyen: por ejemplo emulsionantes no iónicos y aniónicos, tal como ésteres de ácidos grasos de polioxietileno, éteres de alcoholes grasos de polioxietileno, por ejemplo alquilaril poliglicol éteres, alquilsulfonatos, sulfatos de alquilo, sulfonatos de arilo y también hidrolizados de proteínas; los dispersantes adecuados son sustancias no iónicas y/o iónicas, por ejemplo de las clases de los éteres de alcohol-POE y/o -POP, ésteres de ácido y/o POP - POE, éteres de alquilarilo y/o POP - POE, aductos de grasa y/o POP - POE, derivados de POE- y/o POP-poliol, aductos de POE- y/o POP-sorbitano o -azúcar, sulfatos de alquilo o arilo, sulfonatos de alquilo o arilo y fosfatos de alquilo o arilo o los aductos correspondientes de PO-éter. Además, los oligómeros o polímeros adecuados, por ejemplo, los derivados de monómeros vinílicos, a partir de ácido acrílico, de EO y/o PO solos o en combinación con, por ejemplo, (poli)alcoholes o (poli)aminas. También es posible usar lignina y sus derivados de ácido sulfónico, celulosas sin modificar y modificadas, ácidos sulfónicos aromáticos y/o alifáticos y también sus aductos con formaldehído.

Se pueden usar en las formulaciones agentes adhesivos tal como carboximetilcelulosa y polímeros naturales y sintéticos en forma de polvos, gránulos o látex, tal como goma arábiga, poli(alcohol vinílico) y acetato de polivinilo, o además fosfolípidos naturales tal como cefalinas y lecitinas y fosfolípidos sintéticos.

Es posible usar colorantes tal como pigmentos inorgánicos, por ejemplo óxido de hierro, óxido de titanio y Azul de Prusia, y colorantes orgánicos tal como colorantes de alizarina, colorantes azo y colorantes de ftalocianina metálica, y nutrientes traza tal como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.

Otros posibles aditivos son perfumes, aceites minerales o vegetales que están opcionalmente modificados, ceras y nutrientes (que incluyen nutrientes traza), tal como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.

También pueden estar contenidos agentes estabilizantes, tal como estabilizantes a baja temperatura, conservantes, antioxidantes, estabilizantes de luz u otros agentes que mejoren la estabilidad química y/o física.

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

Los principios activos de acuerdo con la invención se pueden usar como tal o en formulaciones de los mismos, que incluyen en una mezcla con uno o más fungicidas, bactericidas, acaricidas, nematocidas, insecticidas, microbicidas, fertilizantes, agentes atractores, esterilizantes, agente sinérgicos, protectores, semioquímicos y/o reguladores del crecimiento de las plantas adecuados, para de este modo, por ejemplo, ampliar el espectro de acción, prolongar la duración de la acción, aumentar la tasa de acción, prevenir la repulsión o prevenir la evolución de la resistencia. Además, las combinaciones de principio activo de este tipo pueden mejorar el crecimiento de la planta, aumentar la tolerancia a temperaturas altas o bajas, a la sequía o aumentar los niveles de salinidad en el agua y/o el suelo, mejorar el rendimiento de la floración, facilitar las cosechas y aumentar los rendimientos de las cosechas, acelerar la maduración, aumentar la calidad y/o el valor nutricional de los productos cosechados, prolongar el tiempo de almacenamiento y/o mejorar la procesabilidad de los productos cosechados. Mediante la combinación de los principios activos de acuerdo con la presente invención con componentes de mezcla, se obtienen efectos sinérgicos,

es decir, la eficacia de la mezcla en particular es mayor de lo esperado basándose en las eficacias de los componentes individuales. En general, las combinaciones se pueden usar como tratamientos de semillas o además en mezclas previas, mezclas en tanques o mezclas preparadas.

5 Cualquier principio activo adicional se puede mezclar con los principios activos de acuerdo con la invención dentro de un amplio intervalo, preferentemente en una relación de 100:1 a 1:100, más preferentemente de 5:1 a 1:5.

Los componentes de mezcla particularmente favorables son, por ejemplo, los siguientes:

Insecticidas / acaricidas / nematocidas:

10 Los principios activos identificados en este caso por su “nombre común” se conocen y se describen, por ejemplo, en el manual de pesticidas (“The Pesticide Manual” 14ª Ed., British Crop Protection Council 2006) o se puede encontrar en Internet (por ejemplo, en <http://www.alanwood.net/pesticides>).

(1) Inhibidores de acetilcolinesterasa (AChE) tales como, por ejemplo, carbamatos, por ejemplo alanicarb, aldicarb, bendiocarb, benfuracarb, butocarboxim, butoxicarboxim, carbarilo, carbofurano, carbosulfano, etiofencarb, fenobucarb, formetanato, furatiocarb, isoprocarb, metiocarb, metomilo, metolcarb, oxamilo, pirimicarb, propoxur, tiodicarb, tiofanox, trizamatos, trimetacarb, XMC y xililcarb; u
15 organofosfatos, por ejemplo, acefato, azametifós, azinfós(-metilo, -etilo), cadusafós, cloretoxifós, clorofenvinfós, cloromefós, cloropirifós (-metilo), coumafós, cianofós, demetón-S-metilo, diazinona, diclorovós/DDVP, dicrotofós, dimetoato, dimetilvinfós, disulfotona, EPN, etiona, etoprofós, famfur, fenamifós, fenitrotiona, fentiona, fostiazato, heptenofós, imiciafós, isofenfós, O-(metoxiaminotio-fosforil)salicilato de isopropilo, isoxationa, malationa, mecarbam, metamidofós, metidationa, mevinfós, monocrotofós, naled, ometoato, oxidemeton-metilo, parationa (-metilo), fentoato, forato, fosalona, fosmet, fosfamidona, foxim, pirimifós (-metilo), profenofós, propetamfós, protiofós, piraclorofós, piridafentiona, quinalfós, sulfotep, tebupirimfós, temefós, terbufós, tetraclorvinfós, tiometona, triazofós, triclofona y vamidotona.

(2) Antagonistas del canal de cloruro controlado por GABA tales como, por ejemplo, organoclorados, por ejemplo, clordano y endosulfano (alfa-); o
25 fiproles (fenilpirazoles), por ejemplo, etiproles, fipronilo, pirafluproles y piriproles.

(3) Moduladores del canal de sodio / bloqueadores del canal de sodio dependientes de la tensión tales como, por ejemplo, piretroides, por ejemplo acrinetrina, aletrina (d-cis-trans, d-trans), bifentrina, bioaletrina, bioaletrina S-ciclopentilo, bioresmetrina, cicloprotrina, ciflutrina (beta-), cihalotrina (gamma-, lambda-), cipermetrina (alfa-, beta-, tetra-, zeta-), cifenotrina [isómeros (1R)-trans], deltametrina, dimeflutrina, empentrina [isómeros (EZ)-(1R)], esfenvalerato, etofenprox, fenpropatrina, fenvalerato, flucitrinato, flumetrina, fluvalinato (tau-), halfenprox, imiprotrina, metoflutrina, permetrina, fenotrina [isómero (1R)-trans], praletrina, proflutrina, piretrinas (piretro), resmetrina, RU 15525, silafluofeno, teflutrina, tetrametrina [isómeros (1R)], tralometrininas, transflutrina y ZXI 8901; o DDT; o metoxiclor.

(4) Agonistas del receptor de acetilcolina nicotinérgicos, tales como como, por ejemplo, neonicotinoides, por ejemplo, acetamiprid, clotianidina, dinotefurano, imidacloprid, nitenpiram, tiacloprid, tiametoxam; o nicotina.

(5) Moduladores alostéricos del receptor de acetilcolina (agonistas), tales como por ejemplo espinosinas, por ejemplo, espinotoram y espinosad.

(6) Activadores del canal de cloruro tales como, por ejemplo, avermectinas/milbemecinas, por ejemplo, abamectina, benzoato de emamectina, lepimectina y milbemectina.

(7) Análogos de hormonas juveniles tales como por ejemplo, hidropreno, quinopreno, metopreno; o fenoxicarb; piriproxifeno.

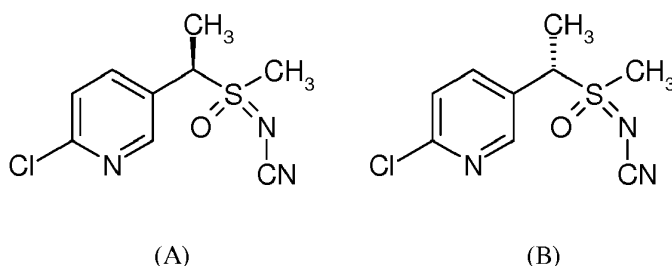
45 (8) Principios activos con mecanismos de acción desconocidos o no específicos tales como, por ejemplo, agentes de gasificación, por ejemplo, bromuro de metilo y otros haluros de alquilo; o cloropicrina; fluoruro de sulfurilo; bórax; tártaro emético.

(9) Antinutritivos selectivos, por ejemplo, pimetrozina; o flonicamida.

(10) Inhibidores del crecimiento de ácaros, por ejemplo, clofentezina, diflovidazina, hexitiazox, etoxazol.

50 (11) Disruptores microbianos de la membrana intestinal de insectos, tales como por ejemplo, *Bacillus thuringiensis* Subespecies *israelensis*, *Bacillus sphaericus*, *Bacillus thuringiensis* Subespecies *aizawai*, *Bacillus thuringiensis* Subespecies *kurstaki*, *Bacillus thuringiensis* Subespecies *tenebrionis*, y proteínas de plantas BT, por ejemplo, Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1Fa, Cry2Ab, mCry3A, Cry3Ab, Cry3Bb, Cry34/35Ab1.

- (12) Inhibidores de la fosforilación oxidativa, disruptores de ATP, tales como por ejemplo, diafentiurona; o compuestos de organoestaño, por ejemplo, azociclotina, cihexatina, óxido de fenbutatina; o propargita; tetradifona.
- 5 (13) Desacopladores de la fosforilación oxidativa mediante interrupción del gradiente de protones H tales como, por ejemplo, clorfenapir y DNOC.
- (14) Antagonistas del receptor de acetilcolina nicotínicos, tales como por ejemplo, bensultap, cartap (clorhidrato), tiocilam, y tiosultap (-sodio).
- 10 (15) Inhibidores de la biosíntesis de quitina, tipo 0, tales como por ejemplo, benzoilureas, por ejemplo bistriflurona, clofluzurona, diflubenzurona, flucicloxurona, flufenoxurona, hexaflumurona, lufenurona, novalurona, noviflumurona, teflubenzurón y triflumurona.
- (16) Inhibidores de la biosíntesis de quitina, tipo 1, tales como por ejemplo, buprofezina.
- (17) Principios activos inhibidores de la muda de piel, tales como por ejemplo, ciromazina.
- (18) Agonistas/disruptores de ecdisona, tales como por ejemplo, diacilhidrazinas, por ejemplo cromafenozida, halofenozida, metoxifenozida y tebufenozida
- 15 (19) Agonistas octopaminérgicos, tales como por ejemplo, amitraz.
- (20) Inhibidores del transporte de electrones complejo III, tales como por ejemplo, hidrametilnona; acequinocilo; fluacripirim.
- (21) Inhibidores del transporte de electrones complejo I, por ejemplo, del grupo de los acaricidas de METI, por ejemplo, fenazaquina, fenpiroximato, pirimidifeno, piridabeno, tebufenpirad, tolfenpirad; o rotenonas (Derris).
- 20 (22) Bloqueadores del canal de sodio dependientes de la tensión, por ejemplo, indoxacarb; metaflumizona.
- (23) Inhibidores de acetil-CoA-carboxilasa tales como, por ejemplo, derivados de ácido tetrónico o de ácido tetrámico, por ejemplo, espirodiclofeno, espiromesifeno; o derivados de ácido tetrámico, por ejemplo espirotetramato.
- 25 (24) Inhibidores del transporte de electrones complejo IV tales como, por ejemplo, fosfinas, por ejemplo fosfuro de aluminio, fosfuro de calcio, fosfina, fosfuro de zinc; o cianida.
- (25) Inhibidores del transporte de electrones complejo II tales como, por ejemplo, cienopirafeno.
- (28) Efectores del receptor de rianodina, como por ejemplo, diamidas, por ejemplo flubendiamida, cloroantraniliproles (ronaxipir), ciantraniliprol (ciazipir) así como 3-bromo-N-{2-bromo-4-cloro-6-[(1-ciclopropiletil)carbamoil]fenil}-1-(3-cloropiridin-2-il)-1H-pirazol-5-carboxamida (conocida por el documento WO2005/077934) o 2-[3,5-dibromo-2-([3-bromo-1-(3-cloropiridin-2-il)-1H-pirazol-5-il]carbonil)amino]benzoil]-1,2-dimetilhidrazincarboxilato de metilo (conocido por el documento WO2007/043677).
- 30 Otros principios activos con mecanismo de acción desconocido, tales como por ejemplo azadiractin, amidoflumet, benzoximato, bifenazato, quinometionat, criolita, ciflumetofen, dicofol, fluensulfona (5-cloro-2-[(3,4,4-trifluorobut-3-en-35 1-il)sulfonil]-1,3-tiazoles), flufenerim, fluopiram, piridalilo y pirifluquinazona; además preparaciones a base de Bacillus firmus (I-1582, BioNeem, Votivo) así como los compuestos activos conocidos siguientes
- 40 4-[[[(6-bromopirid-3-il)metil](2-fluoroetil)amino]furan-2(5H)-ona (conocida por el documento WO 2007/115644), 4-[[[(6-fluoropirid-3-il)metil](2,2-difluoroetil)amino]furan-2(5H)-ona (conocida por el documento WO 2007/115644), 4-[[[(2-cloro-1,3-tiazol-5-il)metil](2-fluoroetil)amino]furan-2(5H)-ona (conocida por el documento WO 2007/115644), 4-[[[(6-cloropirid-3-il)metil](2-fluoroetil)amino]furan-2(5H)-ona (conocida por el documento WO 2007/115644), 4-[[[(6-cloropirid-3-il)metil](2,2-difluoroetil)amino]furan-2(5H)-ona (conocida por el documento WO 2007/115644), 4-[[[(6-cloro-5-fluoropirid-3-il)metil](metil)amino]furan-2(5H)-ona (conocida por el documento WO 2007/115643), 4-[[[(5,6-dicloropirid-3-il)metil](2-fluoroetil)amino]furan-2(5H)-ona (conocida por el documento WO 2007/115646), 4-[[[(6-cloro-5-fluoropirid-3-il)metil](ciclopropil)amino]furan-2(5H)-ona (conocida por el documento WO 2007/115643), 4-[[[(6-cloropirid-3-il)metil](ciclopropil)amino]furan-2(5H)-ona (conocida por el documento EP-A-0 539 588), 4-[[[(6-cloropirid-3-il)metil](metil)amino]furan-2(5H)-ona (conocida por el documento EP-A-0 539 588), [(6-cloropiridin-3-il)metil](metil)óxido-λ⁴-sulfanilidencianamida (conocida por el documento WO 2007/149134), [1-(6-cloropiridin-3-il)etil](metil)óxido-λ⁴-sulfanilidencianamida (conocida por el documento WO 2007/149134) y sus diastereómeros (A) y (B)
- 45



(asimismo conocidos por el documento WO 2007/149134), [(6-trifluorometilpiridin-3-il)metil](metil)óxido-λ⁴-sulfanilidencianamida (conocida por el documento WO 2007/095229), sulfoxaflor (asimismo conocido por el documento WO 2007/149134), 11-(4-cloro-2,6-dimetilfenil)-12-hidroxi-1,4-dioxa-9-azadiespiro[4.2.4]tetradec-11-en-10-ona (conocida por el documento WO 2006/089633), 3-(4'-fluoro-2,4-dimetilbifenil-3-il)-4-hidroxi-8-oxa-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-2-ona (conocida por el documento WO 2008/067911), 1-[2-fluoro-4-metil-5-[(2,2,2-trifluoroetil)sulfinil]fenil]-3-(trifluorometil)-1H-1,2,4-triazol-5-amina (conocida por el documento WO 2006/043635), [(3S,4aR,12R,12aS,12bS)-3-[(ciclopropilcarbonil)oxi]-6,12-dihidroxi-4,12b-dimetil-11-oxo-9-(piridina-3-il)-1,3,4,4a,5,6,6a,12,12a,12b-decahidro-2H,11H-benzo[f]pirano[4,3-b]cromen-4-il]metilciclopropancarboxilato (conocido por el documento WO 2006/129714), 2-cian-3-(difluorometoxi)-N,N-dimetilbencenosulfonamida (conocida por el documento WO2006/056433), 2-cian-3-(difluorometoxi)-N-metilbencenosulfonamida (conocida por el documento WO2006/100288), 2-cian-3-(difluorometoxi)-N-etilbencenosulfonamida (conocida por el documento WO2005/035486), 4-(difluorometoxi)-N-etil-N-metil-1,2-benzotiazol-3-amin-1,1-dióxido (conocido por el documento WO2007/057407) y N-[1-(2,3-dimetilfenil)-2-(3,5-dimetilfenil)etil]-4,5-dihidro-1,3-tiazol-2-amina (conocida por el documento WO2008/104503).

En una forma de realización preferente de la invención, el agente promotor de la penetración se añade adicionalmente a los agentes para la protección de cultivos para potenciar la acción. Los agentes promotores de la penetración adecuados también incluyen, por ejemplo, sustancias que promueven la disponibilidad de los compuestos de fórmula (I) en el revestimiento de pulverización. Estos incluyen, por ejemplo, aceites minerales y vegetales. Los aceites adecuados son todos aceites minerales o vegetales, modificados o de otro modo, que se pueden usar normalmente en agentes agroquímicos. A modo de ejemplo, se puede hacer mención al aceite de girasol, aceite de semilla de colza, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de colza, aceite de semilla de maíz, aceite de semilla de algodón y aceite de soja o los ésteres de dichos aceites. Se da preferencia al aceite de semilla de colza, aceite de girasol y sus ésteres de metilo y etilo, especialmente al éster de metilo del aceite de semilla de colza.

La concentración del agente promotor de la penetración en los agentes de la invención puede variar dentro de un amplio intervalo. En el caso de una composición formulada para la protección de cultivos, generalmente es de un 1 un 95 % en peso, preferentemente de un 1 a un 55 % en peso, de forma particularmente preferente un 15 - 40 % en peso. En los agentes listos para usar (caldos de pulverización), las concentraciones están generalmente entre 0,1 y 10 g/l, preferentemente entre 0,5 y 5 g/l.

Cuando se usan como insecticidas, los principios activos de acuerdo con la invención también pueden estar presentes en sus formulaciones disponibles en el mercado y en las formas de uso, preparadas a partir de estas formulaciones, como una mezcla con sus agentes sinérgicos. Los agentes sinérgicos son compuestos que potencian la acción de los principios activos, sin necesidad alguna de que el agente sinérgico añadido sea activo en sí mismo.

Cuando se usan como insecticidas, los principios activos de acuerdo con la invención pueden estar presentes además en sus formulaciones disponibles en el mercado y en las formas de uso, preparadas a partir de estas formulaciones, en forma de una mezcla con inhibidores que reducen la degradación del principio activo después de su uso en el entorno de la planta, sobre la superficie de partes de plantas o en los tejidos de las plantas.

El contenido de principio activo de las formas de uso preparado a partir de formulaciones disponibles en el mercado puede variar dentro de amplios límites. La concentración de principio activo de las formas de uso puede ser de un 0,0000001 a un 95 % en peso de principio activo, preferentemente entre un 0,00001 y un 1 % en peso.

La aplicación se produce de una manera habitual apropiada para las formas de aplicación.

Todas las plantas y partes de las plantas se pueden tratar de acuerdo con la invención. Aquí se entiende que plantas se refiere a todas las plantas y poblaciones de plantas, tal como plantas silvestres o plantas de cultivo deseadas y no deseadas (que incluyen las plantas de cultivo de origen natural). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que se pueden obtener mediante procedimientos convencionales de reproducción y de optimización o mediante procedimientos biotecnológicos y de ingeniería genética o combinaciones de estos procedimientos, que incluyen las plantas transgénicas y que incluyen las variedades de plantas que se pueden proteger o no por los derechos de propiedad de variedades. Los ejemplos que se pueden mencionar son las plantas de cultivo importantes, tal como cereales (trigo, arroz), maíz, soja, patatas, remolacha azucarera, tomates, guisantes y otras especies vegetales,

algodón, tabaco, colza oleaginosa y también plantas frutales (con manzanas, peras, cítricos y uvas). Se entiende que partes de plantas se refiere a todas las partes y órganos de las plantas por encima de la tierra y subterráneas, tal como brote, hoja, flor y raíz, siendo ejemplos que se pueden mencionar hojas, agujas, tallos, pedúnculos, flores, cuerpos frutales, frutas y semillas y también raíces, tubérculos y rizomas. Las partes de las plantas también incluyen el material cosechado y el material de propagación vegetativa y generativa, por ejemplo plántulas, tubérculos, rizomas, esquejes y semillas.

El tratamiento de acuerdo con la invención de las plantas y de partes de las plantas con los principios activos se realiza directamente o permitiendo que los compuestos actúen en sus entornos, hábitat o espacio de almacenamiento mediante los procedimientos habituales de tratamiento, por ejemplo por inmersión, pulverización, evaporación, nebulización, dispersión, pintura sobre, inyección y, en el caso de material de propagación, en particular en el caso de semillas, también por aplicación de uno o más revestimientos.

Como ya se ha mencionado anteriormente, es posible tratar todas las plantas y sus partes de acuerdo con la invención. En una forma de realización preferente, se tratan las especies de plantas silvestres y las variedades de cultivo o aquéllas obtenidas por los procedimientos convencionales de reproducción biológica, tal como cruzamiento o fusión de protoplasto, y también partes de las mismas. En una forma de realización preferente adicional, se tratan las plantas transgénicas y las variedades de cultivo obtenidas por ingeniería genética, opcionalmente en combinación con los procedimientos convencionales (Organismos Modificados Genéticamente), y las partes de las mismas. Las expresiones “partes” o “partes de plantas” o “partes de planta” se han explicado anteriormente.

Más preferentemente, las plantas de las variedades de cultivo que están disponibles en el mercado en cada caso o que están en uso se tratan de acuerdo con la invención. Se entiende que variedades de cultivo se refieren a plantas que tienen nuevas propiedades (“rasgos”) y que se han obtenido por reproducción convencional, por mutagénesis o por técnicas de ADN recombinante. Pueden ser variedades de cultivo, biotipos y genotipos.

Dependiendo de las especies de plantas o de las variedades de plantas, y la ubicación y las condiciones de crecimiento (suelos, clima, período de vegetación, dieta) de las mismas, el tratamiento de la invención también puede dar como resultado efectos superaditivos (“sinérgicos”). Por ejemplo, las posibilidades incluyen cantidades aplicación reducidas y/o una ampliación del espectro de actividad y/o un aumento de la actividad de los compuestos y de los agentes que se pueden usar de acuerdo con la invención, mejor crecimiento de la planta, mayor tolerancia a las temperaturas altas o bajas, mayor tolerancia a la sequía o a los niveles de salinidad en el agua o en el suelo, mayor rendimiento de la floración, cosecha más fácil, maduración acelerada, mayores rendimientos de las cosechas, mayor calidad y/o mayor valor nutricional de los productos cosechados, mayor tiempo de almacenamiento y/o procesabilidad de los productos cosechados, lo que supera los efectos que normalmente se esperan.

Pertenecen a las plantas o variedades de plantas transgénicas (obtenidas por ingeniería genética) preferidas de acuerdo con la invención que van a tratarse, todas las plantas que mediante la modificación por ingeniería genética han obtenido material genético que confiere a estas plantas propiedades valiosas especialmente ventajosas (“rasgos”). Son ejemplos de dichas propiedades mejor crecimiento de planta, tolerancia elevada frente a temperaturas altas o bajas, tolerancia aumentada frente a sequedad o frente al contenido de sal de agua o suelo, rendimiento de floración elevado, recolección facilitada, aceleramiento de la maduración, mayores rendimientos de cosecha, mayor calidad y/o mayor valor nutritivo de los productos de cosecha, mayor capacidad de almacenamiento y/o procesabilidad de los productos de cosecha. Son ejemplos adicionales y especialmente destacados de dichas propiedades una defensa elevada de las plantas frente a plagas animales y microbianas, como frente a insectos, ácaros, hongos fitopatógenos, bacterias y/o virus, así como una tolerancia elevada de las plantas frente a determinados principios activos herbicidas. Como ejemplos de plantas transgénicas, se citan las plantas de cultivo importantes como cereales (trigo, arroz), maíz, soja, patata, remolacha azucarera, tomates, guisantes y otras variedades de hortalizas, algodón, tabaco, colza así como plantas frutales (con los frutos manzana, peras, cítricos y uvas), siendo especialmente destacadas maíz, soja, patata, algodón y colza. Como propiedades (“rasgos”), se destacan especialmente la defensa elevada de las plantas frente a insectos, arácnidos, nematodos y caracoles por toxinas que se generan en las plantas, especialmente aquellas que son producidas en las plantas por el material genético de *Bacillus thuringiensis* (por ejemplo, mediante los genes CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb y CryIF, así como sus combinaciones) (en adelante, “plantas Bt”). Como propiedades (“rasgos”), se destacan además especialmente la defensa elevada de las plantas frente a hongos, bacterias y virus mediante resistencia adquirida sistémica (SAR), sistemina, fitoalexina, elicitores así como genes resistentes y proteínas y toxinas expresadas correspondientemente. Como propiedades (“rasgos”) son además especialmente destacables la mayor tolerancia de plantas frente a determinados principios activos herbicidas, por ejemplo, imidazolinonas, sulfonilureas, glifosato o fosfotricina (por ejemplo, gen “PAT”). Los genes que confieren las propiedades respectivamente deseadas (“rasgos”) pueden aparecer también en combinaciones entre sí en las plantas transgénicas. Como ejemplos de “plantas Bt”, se citan variedades de maíz, variedades de algodón, variedades de soja y variedades de patata, que se comercializan con las referencias comerciales YIELD GARD® (por ejemplo, maíz, algodón, soja), KnockOut® (por ejemplo maíz), StarLink® (por ejemplo maíz), Bollgard® (algodón), Nucotr® (algodón) y NewLeaf® (patata). Como ejemplos de plantas tolerantes a herbicida, se citan variedades de maíz, variedades de algodón y variedades de soja que se comercializan con las referencias comerciales Roundup Ready® (tolerancia frente a glifosato, por ejemplo, maíz, algodón, soja), Liberty Link® (tolerancia frente a fosfotricina, por ejemplo, colza), IMI® (tolerancia frente a imidazolinonas) y STS® (tolerancia

frente a sulfonilureas, por ejemplo, maíz). Como plantas resistentes a herbicida (criadas convencionalmente con tolerancia a herbicida), se citan también las variedades comercializadas con la referencia Clearfield® (por ejemplo, maíz). Por supuesto, estas indicaciones son válidas también para las variedades de plantas desarrolladas en el futuro o presentes en el mercado futuro con estas u otras propiedades genéticas desarrolladas en el futuro (“rasgos”).

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

Los principios activos de acuerdo con la invención actúan no solamente frente a plantas, higiene y plagas de productos almacenados, sino también en el sector de la medicina veterinaria frente a parásitos animales (ecto- y endoparásitos), tal como garrapatas duras, garrapatas blandas, ácaros de la sarna, ácaros de las hojas, moscas (que muerden y que chupan), larvas de moscas parasitarias, piojos, liendres en el cabello, liendres en plumas y pulgas. Estos parásitos incluyen:

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

Del orden de los malófagos y de los subórdenes *Amblycerina* e *Ischnocerina*, por ejemplo, *Trimenopon* spp., *Menopon* spp., *Trinoton* spp., *Bovicola* spp., *Werneckiella* spp., *Lepikentron* spp., *Damalina* spp., *Trichodectes* spp. y *Felicola* spp.

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

Del orden de los sifonápteros, por ejemplo *Pulex* spp., *Ctenocephalides* spp. (*Ctenocephalides canis*, *Ctenocephalides felis*), *Xenopsylla* spp. y *Ceratophyllus* spp.

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

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

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

Del orden de los actínédidos (*Prostigmata*) y *Acaridida* (*Astigmata*), por ejemplo, *Acarapis* spp., *Cheyletiella* spp., *Ornithocheyletia* spp., *Myobia* spp., *Psorergates* spp., *Demodex* spp., *Trombicula* spp., *Listrophorus* spp., *Acarus* spp., *Tyrophagus* spp., *Caloglyphus* spp., *Hypodectes* spp., *Pterolichus* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Otodectes* spp., *Sarcoptes* spp., *Notoedres* spp., *Knemidocoptes* spp., *Cytodites* spp. y *Laminosioptes* spp.

Los principios activos de fórmula (I) de acuerdo con la invención también son adecuados para combatir artrópodos que atacan al ganado agrícola, por ejemplo ganado vacuno, ovejas, cabras, caballos, cerdos, burros, camellos, búfalos, conejos, pollos, pavos, patos, gansos, abejas de miel, otros animales domésticos tales como, por ejemplo, perros, gatos, pájaros enjaulados, peces de acuario, y animales experimentales, por ejemplo hámsters, cobayas, ratas y ratones. El control de estos artrópodos pretende reducir los casos de muerte y de productividad reducida (de carne, leche, lana, pieles, huevos, miel etc.), y de este modo es posible una ganadería más económica y más fácil mediante el uso de los principios activos de acuerdo con la invención.

Los principios activos de acuerdo con la invención se usan en el sector veterinario y en la cría de animales de una manera conocida mediante administración enteral en forma de, por ejemplo, comprimidos, cápsulas, porciones, brebajes, gránulos, pastas, bolos, el procedimiento de alimentación continua y supositorios, mediante administración parenteral, tal como, por ejemplo, por inyección (intramuscular, subcutánea, intravenosa, intraperitoneal y similares), implantes, mediante administración nasal, mediante uso dérmico en forma de, por ejemplo, inmersión o baño, pulverización, vertido sobre y salpicadura sobre, lavado y espolvoreado, y también con la ayuda de artículos moldeados que contienen el principio activo, tal como collares, marcas en orejas, marcas en cola, bandas para extremidades, cabestros, dispositivos de marcado y similares.

Cuando se usa para ganado, aves de corral, animales domésticos y similares, los principios activos de fórmula (I) se pueden usar como formulaciones (por ejemplo polvos, emulsiones, fluidos) que comprenden los principios activos en

una cantidad de un 1 a un 80 % en peso, directamente o después de una dilución de 100 a 10 000 veces, o se pueden usar en forma de un baño químico.

También se ha descubierto que los compuestos de acuerdo con la invención tienen fuerte acción insecticida frente a insectos que destruyen materiales industriales.

5 Ejemplos preferentes pero no limitantes incluyen los siguientes insectos:

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

Dermápteros, tal como *Sirex juvencus*, *Urocerus gigas*, *Urocerus gigas taignus*, *Urocerus augur*,

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

15 tisanuros, tal como *Lepisma saccharina*.

En el presente contexto se entiende que materiales industriales se refiere a materiales inanimados, tal como preferentemente plásticos, adhesivos, colas, papeles y cartones, cuero, madera, productos de madera procesada y agentes de revestimiento.

20 Los agentes listos para usar también pueden comprender opcionalmente otros insecticidas, y opcionalmente uno o más fungicidas.

Con respecto a posibles componentes de mezcla, se hace referencia a los insecticidas y fungicidas que se han mencionado anteriormente.

25 Además, los compuestos de acuerdo con la invención se pueden usar para proteger objetos, que entran en contacto con agua salada o con agua salobre, en particular cascos, pantallas, redes, edificios, atracaderos y sistemas de señalización, contra el deterioro.

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

30 Los principios activos también son adecuados para combatir plagas animales en el sector doméstico, en el sector de la higiene y en la protección de productos almacenados, especialmente insectos, arácnidos y ácaros, que se encuentran en espacios cerrados, por ejemplo casas, naves industriales, oficinas, cabinas de vehículos y similares. Se pueden usar para combatir estas plagas solos o en combinación con otros principios activos y agentes auxiliares en productos insecticidas domésticos. Son eficaces frente a especies sensibles y resistentes, y frente a todas las etapas del desarrollo. Estas plagas incluyen:
Del orden de los escorpiones, por ejemplo, *Buthus occitanus*.

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

Del orden de las arañas, por ejemplo, *Aviculariidae*, *Araneidae*.

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

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

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

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

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

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

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

- Del orden de los dermápteros, por ejemplo, *Forficula auricularia*.
- Del orden de los isópteros, por ejemplo, *Kaloterms spp.*, *Reticuliterms spp.*
- Del orden de los psocópteros, por ejemplo, *Lepinatus spp.*, *Liposcelis spp.*
- 5 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*.
- 10 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.*, *Stomoxis 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*.
- 15 Del orden de los himenópteros, por ejemplo, *Camponotus herculeanus* *Lasius fuliginosus* *Lasius niger* *Lasius umbratus*, *Monomorium pharaonis*, *Paravespula spp.*, *Tetramorium caespitum*.
- Del orden de los anopluros, por ejemplo, *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*, *Pemphigus spp.*, *Phylloera vastatrix*, *Phthirus pubis*.
- 20 Del orden de los heterópteros, por ejemplo, *Cimex hemipterus*, *Cimex lectularius*, *Rhodinus prolixus*, *Triatoma infestans*
- En el campo de los insecticidas domésticos, se usan solos o en combinación con otros principios activos adecuados, tal como ésteres de ácido fosfórico, carbamatos, piretroides, neonicotinoides, reguladores del crecimiento o principios activos a partir de otras clases conocidas de insecticidas.
- 25 Se usan en aerosoles, productos para pulverización sin presión, por ejemplo pulverizadores de bomba y atomizadores, sistemas automáticos de nebulización, nebulizadores, espumas, geles, productos evaporadores con comprimidos evaporadores hechos de celulosa o de plástico, evaporadores líquidos, evaporadores de gel y de membrana, evaporadores dirigidos por propulsores, sistemas de evaporación sin energía, o pasivos, papeles para polillas, bolsas para polillas y geles para polillas, en formas de gránulos o polvos, en cepos para difusión o en estaciones de cebo.
- 30 Los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención (principios activos) tienen excelente eficacia herbicida frente a un amplio espectro de plantas dañinas anuales mono- y dicotiledóneas de económicamente importantes. Los principios activos actúan de manera eficaz incluso en plantas dañinas perennes que producen brotes a partir de rizomas, portainjertos y otros órganos perennes y que son difíciles de controlar.
- 35 La cantidad de principio activo usado puede variar dentro de un intervalo relativamente amplio. Depende básicamente de la naturaleza del efecto deseado. En general, las cantidades usadas están entre 1 g y 10 kg de principio activo por hectárea de superficie de suelo, preferentemente entre 5 g y 5 kg por ha.
- 40 El efecto ventajoso de la compatibilidad con las plantas de cultivo de las combinaciones de principio activo de acuerdo con la invención es particularmente pronunciado a determinadas relaciones de concentración. Sin embargo, las relaciones en peso de los principios activos en las combinaciones de principio activo se pueden variar dentro de intervalos relativamente amplios. En general, de 0,001 a 1000 partes en peso, preferentemente de 0,01 a 100 partes en peso, de forma particularmente preferente de 0,05 a 20 partes en peso, de uno de los compuestos (antídotos/protectores) que mejora la compatibilidad con las plantas de cultivo que se han mencionado anteriormente en (b') están presentes por parte en peso de principio activo de fórmula (I).
- 45 Las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención se aplican generalmente en forma de formulaciones acabadas. Sin embargo, los principios activos contenidos en las combinaciones de principio activo, en forma de formulaciones individuales, también se pueden mezclar durante el uso, es decir se pueden aplicar en forma de mezclas de tanque.
- 50 Para determinados fines de aplicación, en particular mediante el procedimiento de post-emergencia, además puede ser ventajoso incluir, como aditivos adicionales en las formulaciones, aceites minerales o vegetales que son tolerados por las plantas (por ejemplo la preparación comercial "Rako Binol"), o sales de amonio, tales como, por ejemplo, sulfato de amonio o tiocianato de amonio.
- Las nuevas combinaciones de principio activo se pueden usar como tal, en forma de sus formulaciones o en las

formas de uso preparadas a partir de las mismas mediante dilución adicional, tal como soluciones listas para usar, suspensiones, emulsiones, polvos, pastas y gránulos. Se usan de una manera habitual, por ejemplo mediante riego, pulverización, atomización, espolvoreado o esparciendo.

5 Las cantidades de aplicación de las combinaciones de principio activo de acuerdo con la invención pueden variar dentro de un determinado intervalo; dependen, entre otros, del clima y de factores del suelo. En general, las cantidades de aplicación están entre 0,001 y 5 kg por ha, preferentemente entre 0,005 y 2 kg por ha, de forma particularmente preferente entre 0,01 y 0,5 kg por ha.

10 Dependiendo de sus propiedades, los agentes protectores a usar de acuerdo con la invención se pueden usar para tratar previamente la semilla de la planta de cultivo (tratamiento de semillas) o se pueden introducir en los surcos de semillas antes de la siembra o se pueden usar separadamente antes del herbicida o junto con el herbicida, antes o después de que emerjan las plantas.

15 Ejemplos de plantas que se pueden mencionar son las plantas de cultivos importantes, tal como cereales (trigo, cebada, arroz), maíz, soja, patatas, algodón, colza oleaginosa, remolacha, caña de azúcar y también plantas de frutas (con las frutas manzanas, peras, frutos cítricos y uvas), dando mayor énfasis a cereales, maíz, soja, patatas, algodón y colza oleaginosa.

20 Los principios activos de acuerdo con la invención se pueden usar para tratar todas las plantas y partes de las plantas. Aquí se entiende que plantas se refiere a todas las plantas y poblaciones de plantas, tal como plantas silvestres deseadas y no deseadas o plantas de cultivo (que incluyen las plantas de cultivo de origen natural). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que se pueden obtener mediante reproducción convencional y procedimientos de optimización o por procedimientos biotecnológicos y de ingeniería genética o combinaciones de estos procedimientos, que incluyen las plantas transgénicas y que incluyen las variedades de plantas que se pueden o no proteger por los derechos de propiedad de variedades. Se entiende que partes de las plantas se refiere a todas las plantas por encima del suelo y subterráneas y órganos de plantas, tal como brotes, hojas, flores y raíces, siendo ejemplos que se pueden mencionar hojas, agujas, tallos, troncos, flores, cuerpos frutales, frutas y semillas y también raíces, tubérculos y rizomas. Las partes de plantas también incluyen material cosechado y material de propagación vegetativa y generativa, por ejemplo esquejes, tubérculos, rizomas, cortes y semillas.

25 El tratamiento de acuerdo con la invención de las plantas y de las partes de las plantas con los principios activos se realiza directamente o permitiendo que los compuestos actúen en su entorno, habitat o espacio de almacenamiento mediante los procedimientos de tratamiento habituales, por ejemplo por inmersión, pulverización, evaporación, nebulización, dispersión, pintura sobre, inyección y, en el caso de material de propagación, en particular en el caso de semillas, también mediante aplicación de uno o más revestimientos.

30 Es por lo tanto objeto de la presente invención por lo tanto también un procedimiento para combatir plantas no deseadas o para regular el crecimiento de las plantas, preferentemente en las plantas de cultivo, en el que uno o más compuesto o compuestos de acuerdo con la invención se aplican a las plantas (por ejemplo plantas dañinas tal como malas hierbas mono- o dicotiledóneas o plantas de cultivo no deseadas), a las semillas (por ejemplo granos, semillas o propágulos vegetativos tal como tubérculos o partes de brotes con capullos) o al área en la que las plantas crecen (por ejemplo el área en cultivo). Los compuestos de acuerdo con la invención se pueden aplicar, por ejemplo, antes de la siembra (opcionalmente también por incorporación en el suelo), antes de emerger o después de emerger. Se pueden mencionar ejemplos específicos de alguna flora representativa de malas hierbas mono- y dicotiledóneas que se pueden controlar mediante los compuestos de acuerdo con la invención, sin que la enumeración quede restringida a determinadas especies.

35 Plantas dañinas monocotiledóneas de los géneros: Aegilops, Agropiron, 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.

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

45 Las plantas enumeradas se pueden tratar de acuerdo con la invención de una manera particularmente ventajosa con los compuestos de fórmula general I y/o las mezclas de principios activos de acuerdo con la invención. Los intervalos preferentes que se han indicado anteriormente para los principios activos o las mezclas también se aplican al tratamiento de estas plantas. Se da énfasis particular al tratamiento de plantas con los compuestos o las mezclas que se mencionan específicamente en el presente texto.

55 Si los compuestos de acuerdo con la invención se aplican a la superficie del suelo antes de la germinación, se evita completamente que las plántulas de malas hierbas emerjan o bien que las malas hierbas crezcan hasta que hayan

alcanzado la etapa de cotiledones, pero entonces su crecimiento se detiene, y, finalmente, cuando han transcurrido de tres a cuatro semanas, mueren por completo.

5 Si los principios activos se aplican después de la emergencia a las partes verdes de las plantas, el crecimiento se detiene después del tratamiento, y las plantas dañinas permanecen en la etapa de crecimiento en el punto temporal de la aplicación, o mueren completamente después de un determinado tiempo, de modo que en esta forma de competición por las malas hierbas, que es dañina para las plantas de cultivo, se elimina muy pronto y de una manera sostenida.

10 Aunque los compuestos de acuerdo con la invención presentan una excelente actividad herbicida frente a malas hierbas mono- y dicotiledóneas, las plantas de cultivo de cultivos económicamente importantes, por ejemplo los cultivos de dicotiledóneas de los géneros Arachis, Beta, Brassica, Cucumis, Cucurbita, Helianthus, Daucus, Glycine, Gossypium, Ipomoea Lactuca, Linum, Lycopersicon, Miscanthus, Nicotiana, Phaseolus, Pisum, Solanum, Vicia, o los cultivos de monocotiledóneas de los géneros Allium, Ananas, Asparagus, Avena, Hordeum, Oryza, Panicum, Saccharum, Secale, Sorghum, Triticale, Triticum, Zea, se dañan solamente en una medida insignificante, o nada en absoluto, dependiendo de la estructura del compuesto respectivo de acuerdo con la invención y su cantidad de aplicación. Esta es la razón por la que los compuestos presentes son muy adecuados para el control selectivo del crecimiento de plantas no deseadas en los cultivos de plantas tal como plantas útiles en agricultura o plantas ornamentales.

20 Además, los compuestos de acuerdo con la invención (dependiendo de su respectiva estructura y la cantidad de aplicación aplicada) tienen propiedades excelentes que regulan el crecimiento de las plantas de cultivo. Intervienen en el propio metabolismo de la planta con un efecto regulador, y de este modo se pueden usar para controlar los componentes de las plantas y para facilitar la cosecha, por ejemplo provocando la desecación y el retraso en el crecimiento. Además, también son adecuados para controlar e inhibir generalmente el crecimiento vegetativo no deseado sin destruir las plantas en el procedimiento. La inhibición del crecimiento vegetativo desempeña un papel principal para muchos cultivos de mono- y dicotiledóneas, ya que, por ejemplo, esto puede reducir o prevenir totalmente la caída por efecto del viento y de la lluvia.

30 Como ya se ha mencionado anteriormente, es posible tratar todas las plantas y sus partes de acuerdo con la invención. En una forma de realización preferente, se tratan las especies de plantas silvestres y las variedades de cultivo, o aquéllas obtenidas por procedimientos convencionales de reproducción biológica, tal como cruzamiento o fusión de protoplasto, y también partes de las mismas. En una forma de realización preferente adicional, las plantas transgénicas y las variedades de cultivo de plantas obtenidas por ingeniería genética se tratan, opcionalmente en combinación con procedimientos convencionales (Organismos Modificados Genéticamente), y partes de las mismas. Los términos "partes" o "partes de plantas" o "partes de planta" se han explicado anteriormente.

35 Más preferentemente, las plantas de las variedades de cultivo de plantas que están disponibles en el mercado o que están en uso se tratan de acuerdo con la invención. Se entiende que las variedades de cultivo de plantas se refieren a plantas que tienen nuevas propiedades ("rasgos") y que se han obtenido por reproducción convencional, por mutagénesis o por técnicas de ADN recombinante. Pueden ser variedades de cultivo, biotipos y genotipos.

40 Dependiendo de las especies de plantas o de la variedad de cultivo de plantas, y la ubicación y las condiciones de crecimiento (suelos, clima, periodo de vegetación, dieta) de las mismas, el tratamiento de la invención también puede dar como resultado efectos superaditivos ("sinérgicos"). Por ejemplo, las posibilidades incluyen cantidades de aplicación reducidas y/o ampliación del espectro de actividad y/o un aumento en la actividad de los compuestos y de los agentes que se pueden usar de acuerdo con la invención, mejor crecimiento de la planta, mayor tolerancia a temperaturas altas o bajas, mayor tolerancia a la sequía o a niveles de salinidad en el agua o en el suelo, mayor rendimiento de la floración, cosecha más fácil, maduración acelerada, mayores rendimientos de las cosechas, mayor calidad y/o mayor valor nutricional de los productos cosechados, mayor tiempo de almacenamiento y/o procesamiento de los productos cosechados, que supera los efectos que se esperan normalmente.

50 Debido a sus propiedades herbicidas y reguladoras del crecimiento de las plantas, los principios activos también se pueden usar para combatir las malas hierbas en cultivos de plantas conocidas modificadas genéticamente o de las que aún no se han desarrollado. En general, las plantas transgénicas se distinguen por sus propiedades ventajosas especiales, por ejemplo por las resistencias a determinados pesticidas, en particular determinados herbicidas, resistencias a enfermedades de plantas u organismos que causan enfermedades de plantas, tal como determinados insectos, nemátodos o microorganismos tal como hongos, bacterias o virus. Otras propiedades especiales se refieren, por ejemplo, al material cosechado con respecto a la cantidad, calidad, capacidad de almacenamiento, composición y componentes específicos. Por ejemplo, se conocen plantas transgénicas con un elevado contenido de almidón o con calidad alterada del almidón, o con una composición diferente de ácidos grasos en el material cosechado. Las propiedades especiales adicionales pueden ser la tolerancia o la resistencia a factores de estrés abiótico, por ejemplo calor, frío, sequía, salinidad y radiación ultravioleta. Los principios activos también se pueden usar en plantas transgénicas que se distinguen por sus mayores rendimientos, por ejemplo un rendimiento mejorado de la fotosíntesis o una mejora de la absorción de nutrientes.

55 Se da preferencia al uso de los compuestos de la invención de fórmula (I) y/o sales de los mismos en cultivos

transgénicos económicamente importantes de plantas útiles y de plantas ornamentales, por ejemplo de cereales tal como trigo, cebada, centeno, avena, sorgo y mijo, arroz, mandioca y maíz, o como alternativa cultivos de remolacha azucarera, algodón, soja, colza oleaginosa, patatas, tomates, guisantes y otros vegetales.

5 Los compuestos de fórmula (I) se pueden usar preferentemente como herbicidas en cultivos de plantas útiles que son resistentes, o que se han hecho resistentes por medios recombinantes, a los efectos fitotóxicos de los herbicidas.

10 Las formas convencionales de producción de nuevas plantas que presentan propiedades modificadas en comparación con las plantas que se han producido hasta la fecha consisten en, por ejemplo, procedimientos tradicionales de reproducción y la generación de mutantes. Como alternativa, se pueden generar nuevas plantas con propiedades alteradas con la ayuda de procedimientos recombinantes (véanse, por ejemplo, el documento EP 0221044, el documento EP 0131624). Por ejemplo, ha habido muchas descripciones de

- modificaciones genéticas de plantas de cultivo con el fin de modificar el almidón sintetizado en las plantas (por ejemplo el documento WO 92/011376 A, el documento WO 92/014827 A, el documento WO 91/019806 A),
- 15 - plantas de cultivo transgénicas que son resistentes a determinados herbicidas del tipo glufosinato (consúltese, por ejemplo, el documento EP 0242236 A, el documento EP 0242246 A) o del tipo glifosato (documento WO 92/000377A) o del tipo sulfonilurea (documento EP 0257993 A, documento US 5.013.659) o a combinaciones o mezclas de estos herbicidas a través de "apilamiento de genes", tal como plantas de cultivo transgénicas, por ejemplo maíz o soja con el nombre comercial o la denominación Optimum™ GATTM (tolerante a glifosato y ALS). También se describieron plantas transgénicas resistentes al modo de acción de HRAC de la Clase O de auxinas sintéticas (por ejemplo 2,4 D) y Propionato de Ariloxi-fenoxilo (fops, HRAC, Clase A) (DHT, Rasgo de Tolerancia a Herbicidas de Dow Agroscience),
- 20 - plantas de cultivo transgénicas, por ejemplo algodón, que es capaz de producir toxinas de *Bacillus thuringiensis* (toxinas Bt), que hace que las plantas sean resistentes a determinadas plagas (documento EP 0142924 A, documento EP 0193259 A),
- 25 - plantas de cultivo transgénicas que tienen una composición de ácidos grasos modificados (documento WO 91/013972 A),
- plantas modificadas genéticamente que tienen nuevas resistencias a los insectos basadas, por ejemplo, en la expresión de toxinas a partir de *Photobacterium*, simbiontes de *Xenorhabdus* a partir de nemátodos entomopatógenos y toxinas de arañas, escorpiones, hormigas, avispas parásitas,
- 30 - plantas de cultivo modificadas genéticamente con nuevos componentes o metabolitos secundarios, por ejemplo nuevas fitoalexinas, que proporcionan una resistencia aumentada a las enfermedades (documento EP 0309862 A, documento EP 0464461 A),
- plantas modificadas genéticamente con fotorespiración reducida que presentan mayores rendimientos y mayor tolerancia al estrés (documento EP 0305398 A),
- 35 - plantas de cultivo transgénicas que producen proteínas farmacéuticamente o diagnósticamente importantes ("biofarmacología molecular"),
- plantas de cultivo transgénicas que destacan por rendimientos mayores o por mejor calidad,
- plantas de cultivo transgénicas que se distinguen por tolerancias aumentadas a los factores de estrés abiótico y biótico,
- 40 - plantas de cultivo transgénicas que destacan por una combinación, por ejemplo, de las nuevas propiedades que se han mencionado anteriormente ("apilamiento genético").

45 En principio se conocen numerosas técnicas de biología molecular que se pueden usar para producir plantas transgénicas nuevas con propiedades modificadas; véase, por ejemplo, I. Potrykus y G. Spangenberg (eds.) *Gene Transfer to Plants*, Springer Lab Manual (1995), Springer Verlag Berlin, Heidelberg, o Christou, "Trends in Plant Science" 1 (1996) 423-431.

50 Para realizar dichas manipulaciones recombinantes, se pueden introducir en plásmidos moléculas de ácidos nucleicos que permitan la mutagénesis o un cambio de secuencia por combinación de secuencias de ADN. Con la ayuda de procedimientos convencionales, es posible, por ejemplo, emprender intercambios de bases, retirar secuencias de partes o añadir secuencias naturales o sintéticas. Para la unión de los fragmentos de ADN entre sí, se pueden unir adaptadores o engarces a los fragmentos; véase, por ejemplo, Sambrook y col., 1989, *Molecular Cloning, A Laboratory Manual*, 2ª ed. Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY; o Winnacker "Gene und Klone", VCH Weinheim 2ª edición de 1996.

Por ejemplo, la generación de células de plantas con una actividad reducida de un producto genético se puede conseguir mediante la expresión de al menos un ARN antisentido correspondiente, un ARN sentido para conseguir

un efecto de cosupresión o mediante la expresión de al menos una ribozima construida adecuadamente que escinde específicamente los transcritos del producto genético que se ha mencionado anteriormente.

Para este fin, es posible usar moléculas de ADN que abarcan toda la secuencia de codificación de un producto genético incluida cualquier secuencia de flaqueo que pueda estar presente, y también moléculas de ADN que solamente abarcan porciones de la secuencia de codificación, siendo necesario que estas porciones sean suficientemente largas para tener un efecto antisentido en las células. También es posible el uso de secuencias de ADN que tienen un alto grado de homología con la secuencias de codificación de un producto genético, pero que no son completamente idénticas a ellos.

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

Las células de plantas transgénicas se pueden regenerar mediante técnicas conocidas para dar lugar a plantas enteras. En principio, las plantas transgénicas pueden ser plantas de cualquier especie de planta deseada, es decir, no solo plantas monocotiledóneas, sino también dicotiledóneas.

Por lo tanto, se pueden obtener plantas transgénicas cuyas propiedades están alteradas por la sobreexpresión, supresión o inhibición de genes o secuencias de genes homólogos (= naturales) o la expresión de genes o secuencias de genes heterólogos (= extraños).

Es preferente usar los compuestos (I) de acuerdo con la invención en cultivos transgénicos que son resistentes a reguladores de crecimiento tales como, por ejemplo, 2,4 D, dicamba, o frente a herbicidas que inhiben enzimas esenciales para las plantas, por ejemplo acetil CoA carboxilasas, acetolactato sintasas (ALS), EPSP sintasas, glutamina sintasas (GS) o hidroxifenilpiruvato dioxigenasas (HPPD), o frente a herbicidas del grupo de los FOP, sulfonilureas, glifosato, glufosinato o benzoilisoaxazoles y principios activos análogos, o frente a cualquier combinación de estos principios activos.

- De forma particularmente preferente, los compuestos de acuerdo con la invención se pueden usar en plantas de cultivo transgénicas que son resistentes a una combinación de glifosatos y glufosinatos, glifosatos y sulfonilureas o imidazolinonas. Los compuestos de acuerdo con la invención se pueden usar con preferencia muy particular en plantas de cultivo transgénicas, por ejemplo maíz o soja con el nombre comercial o la denominación Optimum™ GAT™ (que toleran glifosato y ALS). Además y de forma particularmente preferente, los compuestos de acuerdo con la invención se pueden usar en plantas transgénicas resistentes a auxinas sintéticas (por ejemplo 2,4 D) que tienen "modo de acción de HRAC de Clase O" y ariloxifenoxilo propionato (fops) que tienen "modo de acción de HRAC de Clase A" (por ejemplo DHT, Rasgo de Tolerancia a Herbicidas de Dow Agrosience).

Cuando los principios activos de acuerdo con la invención se usan en cultivos transgénicos, frecuentemente se observan efectos - además de los efectos en las plantas dañinas que se pueden observar en otros cultivos - que son específicos para la aplicación en el cultivo transgénico en cuestión, por ejemplo un espectro modificado o específicamente ampliado de malas hierbas que se pueden controlar, cantidades de aplicación modificadas que se pueden usar para la aplicación, preferentemente buena combinabilidad con los herbicidas a los que es resistente el cultivo transgénico, y un efecto en el crecimiento y en el rendimiento de las plantas de cultivo transgénicas.

Es por lo tanto objeto de la invención también el uso de los compuestos de la invención de fórmula (I) como herbicidas para combatir plantas dañinas en plantas de cultivo transgénicas.

Los compuestos de acuerdo con la invención se pueden usar en forma de polvos humectables, concentrados emulsionables, soluciones pulverizables, productos para espolvorear o gránulos en las preparaciones habituales. Son por lo tanto objeto de la invención también agentes herbicidas y reguladores del crecimiento de las plantas que contienen los compuestos de la invención.

Los compuestos de acuerdo con la invención se pueden formular de diversas formas, de acuerdo con los parámetros biológicos y/o fisicoquímicos necesarios. Los ejemplos de posibles formulaciones incluyen: polvos humectables (WP), polvos solubles en agua (SP), concentrados solubles en agua, concentrados emulsionables (EC), emulsiones (EW), tal como emulsiones de aceite en agua y de agua en aceite, soluciones pulverizables, concentrados en suspensión (SC), dispersiones a base de aceite o de agua, soluciones miscibles en aceite, suspensiones en cápsula (CS), productos para espolvoreado (DP), productos para tratamiento de semillas, gránulos para esparcir y para aplicar al suelo, gránulos (GR) en forma de microgránulos, gránulos pulverizables, gránulos revestidos y gránulos de adsorción, gránulos dispersables en agua (WG), gránulos solubles en agua (SG), formulaciones ULV, microcápsulas y ceras.

Estos tipos de formulación individuales se conocen en principio y se describen, por ejemplo, en: Winnacker-Küchler,

“Chemische Technologie” [Chemical Technology, Volumen 7, C. Hanser Verlag Munich, 4, ed. 1986; Wade van Valquemburg, “Pesticide Formulations”, Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, “Spray Drying” Handbook, 3ª ed. 1979, G. Goodwin Ltd. Londres.

5 Los adyuvantes de formulación necesarios, tal como materiales inertes, tensioactivos, disolventes y aditivos adicionales, se conocen del mismo modo y se describen, por ejemplo, en: Watkins, “Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers”, 2ª ed., Darland Books, Caldwell N.J., H.v. Olphen, “Introduction to Clay Colloid Chemistry”; 2ª ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, “Solvents Guide”; 2ª ed., Interscience, N.Y. 1963; McCutcheon's “Detergents and Emulsifiers Annual”, MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley y Wood, “Encyclopedia of Surface Active Agents”, Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, “Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte” [Interface-active Ethylene Oxide Adducts], Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, “Chemische Technologie” [Chemical Technologie, volumen 7, C. Hanser Verlag Munich, 4ª ed. 1986.

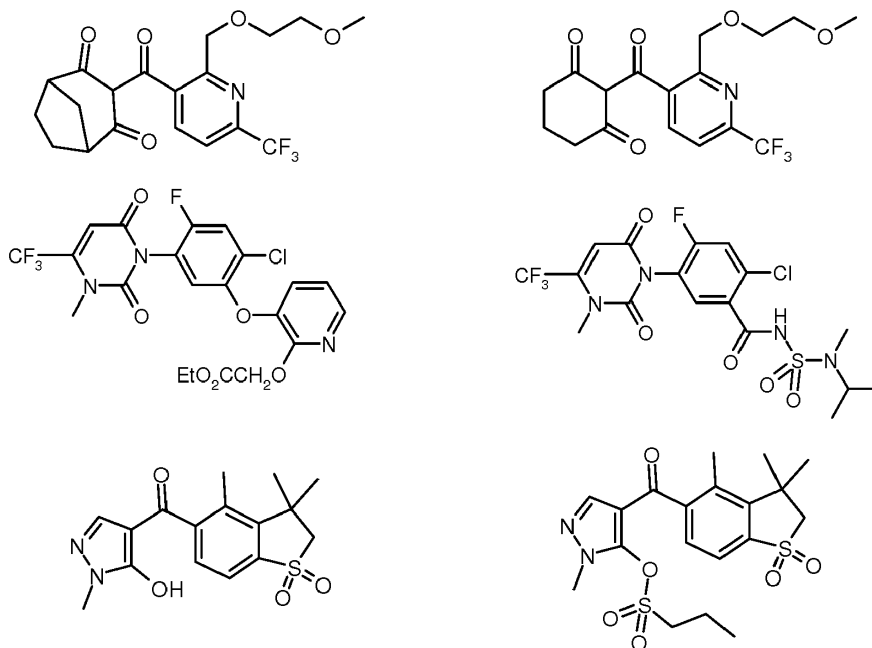
10 Basándose en estas formulaciones, también es posible producir combinaciones con otros compuestos pesticidamente activos, tales como, por ejemplo, insecticidas, acaricidas, herbicidas, fungicidas, y también con protectores, fertilizantes y/o reguladores del crecimiento, por ejemplo en forma de una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

15 Los principios activos que se pueden usar en combinación con los compuestos de acuerdo con la invención en formulaciones de mezcla o en la mezcla de tanque son, por ejemplo, principios activos conocidos que se basan en la inhibición, por ejemplo, de la acetolactato sintasa, acetil-CoA carboxilasa, celulosa sintasa, enolpiruvilshikimato-3-fosfato sintasa, glutamina sintetasa, p-hidroxifenilpiruvato dioxigenasa, fitoeno desaturasa, fotosistema I, fotosistema II, protoporfirinógeno oxidasa, tal como se describen, por ejemplo, en Weed Research 26 (1986) 441-445 o en “The Pesticide Manual”, 13ª edición, The British Crop Protection Council y the Royal Soc. of Chemistry, 2003 y la bibliografía citada en los mismos.

20 Los herbicidas o los reguladores del crecimiento de las plantas conocidos que se pueden mencionar como adecuados para su combinación con los compuestos de acuerdo con la invención son, por ejemplo, los siguientes principios activos:

25 acetoclor, acibencenoar, acibencenoar-S-metilo, acifluorfen, acifluorfen-sodio, aclonifeno, alaclor, alidocloro, aloximid, aloximid-sodio, ametrina, amicarbazona, amidoclor, amidosulfurón, aminopirialid, amitrol, sulfamato de amonio, ancimidol, anilofos, asulam, atrazina, azafenidina, azimsulfurón, aziprotrina, BAH-043, BAS-140H, BAS-693H, BAS-714H, BAS-762H, BAS-776H, BAS-800H, beflubutamida, benazolina, benazolina-etilo, bencarbazona, benfluralina, benfuresato, bensulida, bensulfurón-metilo, bentazona, benzfendizona, benzobiciclón, benzofenap, benzofluor, benzoilprop, bifenox, bilanafos, bilanafos-sodio, bispiribac, bispiribac-sodio, bromacilo, bromobutida, bromofenoxim, bromoxinilo, bromurón, buminafos, busoxinona, butaclor, butafenacilo, butamifos, butenaclor, butralin, butroxidim, butilato, cafenstrol, carbetamida, carfentrazona, carfentrazona-etilo, clometoxifeno, clorambeno, clorazifop, clorazifop-butilo, clorbromurón, clorbufenac, clorfenac, clorfenac-sodio, clorfenprop, clorflurenol, clorflurenol-metilo, cloridazón, clorimurón, clorimurón-etilo, clormequat cloruro, clornitrofen, clorofalim, clortal-dimetilo, clorotolurón, clorsulfurón, cinidón, cinidón-etilo, cinmetilina, cinosulfurón, cletodim, clodinafop, clodinafop-propargilo, clofencet, clomazone, clomeprop, cloprop, clopiralida, cloransulam, cloransulam-metilo, cumilurón, cianamida, cianazina, ciclanilida, cicloato, ciclosulfamurón, cicloxidim, ciclurón, cihalofop, cihalofop-butilo, ciperquat, ciprazina, ciprazol, 2,4-D, 2,4-DB, daimurón/dimrón, dalapon, daminozida, dazomet, n-decanol, desmedifam, desmetrina, detosil-pirazolato (DTP), dialato, dicamba, diclobenilo, diclorprop, diclorprop-P, diclofop, diclofop-metilo, diclofop-P-metilo, diclosulam, dietatilo, dietatilo-etilo, difenoxurón, difenzoquat, diflufenican, diflufenopir, diflufenopir-sodio, diflufenurón, dikegulac-sodio, dimefurón, dimepiperato, dimetacloro, dimetametrina, dimetenamida, dimetenamida-P, dimetipin, dimetrasulfurón, dinitramina, dinoseb, dinoterb, difenamida, dipropetrina, diquat, dibromuro de diquat, ditiopir, diurón, DNOC, eglinazina-etilo, endotal, EPTC, esprocarb, etalfuralina, etametsulfurón-metilo, etefón, etidimurón, etiozina, etofumesato, etoxifeno, etoxifeno-etilo, etoxisulfurón, etobenzanid, F-5331, es decir N-[2-cloro-4-fluoro-5-[4-(3-fluoropropil)-4,5-dihidro-5-oxo-1H-tetrazol-1-il]fenil]etanosulfonamida, fenoprop, fenoxaprop, fenoxaprop-P, fenoxaprop-etilo, fenoxaprop-P-etilo, fentrazamida, fenurón, flamprop, flamprop-M-isopropilo, flamprop-M-metilo, flazasulfurón, florasulam, fluazifop, fluazifop-P, fluazifop-butilo, fluazifop-P-butilo, fluzolato, flucarbazona, flucarbazona-sodio, flucetosulfurón, flucloralin, flufenacet (tiafluamida), flufenpir, flufenpir-etilo, flumetralina, flumetsulam, flumiclorac, flumiclorac-pentilo, flumioxazina, flumipropin, fluometurón, fluorodifeno, fluoroglicofeno, fluoroglicofeno-etilo, flupoxam, flupropacilo, flupropanato, flupirsulfurón, flupirsulfurón-metil-sodio, flurenol, flurenol-butilo, fluridona, flurocloridona, fluroxipir, fluroxipir-meptilo, flurprimidol, flurtamona, flutiacet, flutiacet-metilo, flutiamida, fomesafeno, foramsulfurón, forclorfenurón, fosamina, furiloxifeno, ácido giberélico, glufosinato, L-glufosinato, L-glufosinato-amonio, glufosinato-amonio, glifosato, glifosato -isopropilamonio, H-9201, halosafeno, halosulfurón, halosulfurón-metilo, haloxifop, haloxifop-P, haloxifop-etoxietilo, haloxifop-P-etoxietilo, haloxifop-metilo, haloxifop-P-metilo, hexazinona, HNPC-9908, HOK-201, HW-02, imazametabenz, imazametabenz-metilo, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquin, imazetapir, imazosulfurón, inabenfida, indanofano, ácido indoloacético (IAA), ácido 4-indol-3-ilbutírico (IBA), yodosulfurón, yodosulfurón-metil-sodio, ioxinilo, isocarbamida, isopropalina, isotroturón, isourón, isoxabeno, isoxaclortol, isoxaflutol, isoxapirifop, IDH-100, KUH-043, KUH-071, karbutilato, ketospiradox, lactofeno, lenacilo, linurón, hidrazida maleica, MCPA, MCPB, MCPB-metilo, -etilo y -sodio, mecoprop, mecoprop-sodio, mecoprop-butotilo, mecoprop-P-butotilo, mecoprop-P-dimetilamonio, mecoprop-P-2-etilhexilo, mecoprop-P-potasio, mefenacet, mefluidida, cloruro de mepiquat, mesosulfurón, mesosulfurón-metilo, mesotriona, metabenzotiazurón, metam, metamifop, metamitrona, metazaclor, metazol, metoxifenona, metildimirona,

- 1-metilciclopropeno, isotiocianato de metilo, metobenzurón, metobromurón, metolaclor, S-metolaclor, metosulam, metoxurón, metribuzina, metsulfurón, metsulfurón-metilo, molinate, monalide, monocarbamida, monocarbamida dihidrógenosulfato, monolinurón, monosulfuron, monurón, MT 128, MT-5950, es decir N-[3-cloro-4-(1-metiletil)fenil]-2-metilpentanamida, NGGC-011, naproanilida, napropamida, naptalam, NC-310, es decir 4-(2,4-diclorobenzoil)-1-metil-5-benciloxipirazol, neburón, nicosulfurón, nipiraclorfenol, nitralina, nitrofenol, nitrofenolato-sodio (mezcla de isómeros), nitrofluorfenol, ácido nonanoico, norflurazona, orbencarb, ortosulfamurón, orizalina, oxadiargilo, oxadiazona, oxasulfurón, oxaziclomefona, oxifluorfenol, paclobutrazol, paraquat, dicloruro de paraquat, ácido pelargónico (ácido nonanoico), pendimetalina, pendralina, penoxsulam, pentanocloro, pentoxazona, perfluidona, petoxamid, fenisofam, fenmedifam, fenmedifam-etilo, picloram, picolinafeno, pinoxadeno, piperofos, pirifenop, pirifenop-butilo, pretilaclor, primisulfurón, primisulfurón-metilo, probenazol, profluzol, prociazina, prodiamina, prifluralina, profoxidim, prohexadiona, prohexadiona-calcio, prohidrojasmona, prometón, prometrina, propacloro, propanilo, propaquizafop, propazina, profam, propisocloro, propoxicarbazona, propoxicarbazona-sodio, propizamida, prosulfalina, prosulfocarb, prosulfurón, prinacloro, piraclonilo, piraflufeno, piraflufeno-etilo, pirasulfotol, pirazolinato (pirazolato), pirazosulfurón-etilo, pirazoxifeno, piribambenz, piribambenz-isopropilo, piribenzoxim, piributicarb, piridafol, piridate, piriftalid, piriminobac, piriminobac-metilo, pirimisulfan, piritiobac, piritiobac-sodium, piroxasulfona, piroxsulam, quinclorac, quinmerac, quinoclamina, quizalofop, quizalofop-etilo, quizalofop-P, quizalofop-P-etilo, quizalofop-P-tefurilo, rimsulfurón, secbumetón, setoxidim, sidurón, simazina, simetrina, SN-106279, sulcotriona, sulfalato (CDEC), sulfentrazona, sulfometurón, sulfometurón-metilo, sulfosato (glifosato-trimesio), sulfosulfurón, SYN-523, SYP-249, SYP-298, SYP-300, tebutam, tebutiurón, tecnazeno, tefuriltriona, tembotriona, tepaloxidim, terbacilo, terbucarb, terbuclor, terbumetón, terbutilazina, terbutrina, TH-547, tenilclor, tiaflumida, tiazaflurón, tiazopir, tidiazimina, tidiazurón, tiencarbazona, tiencarbazona-metilo, tifensulfurón, tifensulfurón-metilo, tiobencarb, tiocarbazilo, topramezón, tralcoxidim, trialato, triasulfurón, triaziflam, triazofenamida, tribenurón, tribenurón-metilo, ácido tricloroacético (TCA), triclopir, tridifano, trietazina, trifloxisulfurón, trifloxisulfurón-sodio, trifluralina, triflusulfurón, triflusulfurón-metilo, trimeturón,
- 25 trinexapac, trinexapac-etilo, tritosulfurón, tsitodef, uniconazol, uniconazol-P, vernolato, ZJ-0166, ZJ-0270, ZJ-0543, o ZJ-0862 y también los siguientes compuestos



- 30 Los compuestos se mencionan por el "nombre común" de acuerdo con la Organización Internacional de Normalización (ISO) o por sus nombres químicos o números de código, y en cada caso incluyen todas las formas de uso, tal como ácidos, sales, ésteres o modificaciones, tal como isómeros, estereoisómeros e isómeros ópticos. Se mencionan una o más formas o modificaciones a modo de ejemplo.

- 35 Los polvos humectables son preparaciones que se pueden dispersar uniformemente en agua y, así como el principio activo, aparte de un diluyente o sustancia inerte, también comprenden tensioactivos del tipo iónico y/o no iónico (agentes humectantes, dispersantes), por ejemplo alquifenoles polioxietilados, alcoholes grasos polioxietilados, aminas grasas polioxietiladas, sulfatos de éter de poliglicol de alcohol graso, alcanosulfonatos, alquilbencenosulfonatos, lignosulfonato de sodio, 2,2'dinaftilmetano-6,6'-disulfonato de sodio, dibutilnaftalenosulfonato de sodio o también oleoilmetiltaurinato de sodio. Para producir los polvos humectables, los compuestos herbicidamente activos se muelen finamente, por ejemplo en aparatos habituales tal como molinos de martillo, molinos sopladores y molinos de chorro de aire, y se mezclan simultáneamente o posteriormente con los adyuvantes de formulación.
- 40

- Los concentrados emulsionables se producen por disolución del principio activo en un disolvente orgánico, por ejemplo butanol, ciclohexanona, dimetilformamida, xileno, o como alternativa compuestos aromáticos o hidrocarburos o mezclas de los disolventes orgánicos con punto de ebullición relativamente alto, con adición de uno o más tensioactivos iónicos y/o no iónicos (emulsionantes). Los emulsionantes usados pueden ser, por ejemplo:
- 5 alquilarilsulfonatos de calcio tal como dodecilbencenosulfonato de calcio, o emulsionantes no iónicos tal como ésteres de poliglicol de ácidos grasos, éteres de alquilaril poliglicol, éteres de poliglicol de alcoholes grasos, productos de condensación de óxido de propileno-óxido de etileno, poliéteres de alquilo, ésteres de sorbitano, por ejemplo ésteres de ácidos grasos de sorbitano, o ésteres de polioxietileno y sorbitano, por ejemplo ésteres de ácidos grasos de polioxietileno sorbitano.
- 10 Los productos para espolvorear se obtienen moliendo el principio activo con sustancias sólidas finamente distribuidas, por ejemplo talco, arcillas naturales, tal como caolín, bentonita y pirofillita, o tierra de diatomeas.
- Los concentrados de suspensión pueden ser a base de agua o de aceite. Se pueden preparar, por ejemplo, por molienda en húmedo por medio de molinos de bolas comerciales y la adición opcional de tensioactivos tal como, por ejemplo, ya se han mencionado anteriormente para otros tipos de formulación.
- 15 Las emulsiones, por ejemplo emulsiones de aceite en agua (EW), se pueden producir, por ejemplo, por medio de agitadores, molinos coloidales y/o mezcladoras estáticas que usan disolventes orgánicos acuosos y opcionalmente tensioactivos como ya se ha mencionado anteriormente, por ejemplo, para otros tipos de formulación.
- Los granulados se pueden producir por pulverización del principio activo sobre el material inerte granulado adsorbente o mediante aplicación de los concentrados del principio activo por medio de adhesivos, por ejemplo poli(alcohol vinílico), poliacrilato de sodio o aceite minerales, a la superficie de las sustancias vehículo, tal como arena, caolinitas o material inerte granulado. Los principios activos adecuados también se pueden granular de la forma habitual para la producción de gránulos fertilizantes - si se desea en forma de una mezcla con fertilizantes.
- 20 Los granulados dispersables en agua se preparan generalmente mediante los procedimientos habituales tal como secado por pulverización, granulación en lecho fluidizado, granulación en recipientes, mezcla con mezcladoras de alta velocidad y extrusión sin material inerte sólido.
- 25 Para la producción de gránulos en recipientes, véanse, por ejemplo, los procedimientos de gránulos en lecho fluidizado, gránulos de extrusión y gránulos de pulverización en "Spray-Drying Handbook" 3ª ed. 1979, G. Goodwin Ltd., Londres; J.E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, páginas 147 y siguientes; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5ª Ed., McGraw-Hill, Nueva York 1973, páginas 8-57.
- 30 Para detalles adicionales con respecto a la formulación de agentes para la protección de cultivos, véase, por ejemplo, G.C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley e Hijos, Inc., Nueva York, 1961, páginas 81-96 y J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5ª ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, páginas 101-103.
- 35 Las preparaciones agroquímicas contienen generalmente de un 0,1 a un 99 % en peso, especialmente de un 0,1 a un 95 % en peso, de los compuestos de la invención.
- En los polvos humectables, la concentración del principio activo es, por ejemplo, de aproximadamente un 10 a un 90 % en peso; el resto hasta un 100 % en peso consiste en los componentes habituales de la formulación. En los concentrados emulsionables, la concentración del principio activo puede ser de aproximadamente un 1 a un 90 % en peso y preferentemente de un 5 a un 80 % en peso. Las formulaciones de tipo polvo contienen de un 1 a un 30 % en peso del principio activo, normalmente preferentemente de un 5 a un 20 % en peso del principio activo; las soluciones para pulverización contienen de aproximadamente un 0,05 a un 80 % en peso, preferentemente de un 2 a un 50 % en peso del principio activo. En el caso de gránulos dispersables en agua, el contenido del principio activo depende parcialmente de si el principio activo está presente en forma líquida o sólida y de que se usen auxiliares de granulación, cargas, etc. En los gránulos dispersables en agua, el contenido del principio activo está, por ejemplo,
- 40 entre un 1 y un 95 % en peso, preferentemente entre un 10 y un 80 % en peso.
- 45 Además, las formulaciones del principio activo mencionadas contienen opcionalmente los respectivos adhesivos, agentes humectantes, dispersantes, emulsionantes, de penetración, conservantes, agentes anticongelación y disolventes, cargas, vehículos y colorantes, desespumantes, inhibidores de la evaporación y agentes que influyen en el pH y en la viscosidad habituales.
- 50 Los compuestos de acuerdo con la invención presentan una fuerte acción microbiciida y pueden emplearse para combatir microorganismos indeseados, tales como hongos y bacterias, en la protección de plantas y en la protección de materiales.
- Los fungicidas pueden emplearse en la protección de plantas para combatir plasmodioforomicetos, oomicetos, quitridiomietos, zigomicetos, ascomietos, basidiomocetos y deuteromocetos.
- 55 Los bactericidas pueden emplearse en la protección de plantas para combatir Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae,

Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae y Streptomycetaceae.

A modo de ejemplo pero de manera no limitativa se mencionan agentes patógenos de enfermedades fúngicas y bacterianas, que entran en los términos genéricos enumerados anteriormente:

- 5 enfermedades provocadas por agentes patógenos del oídio, tales como por ejemplo especies de Blumeria, tales como por ejemplo Blumeria graminis;
 especies de Podosphaera, tales como por ejemplo Podosphaera leucotricha;
 especies de Sphaerotheca, tales como por ejemplo Sphaerotheca fuliginea;
 especies de Uncinula, tales como por ejemplo Uncinula necator;
- 10 enfermedades provocadas por agentes patógenos de enfermedades de la roya tales como por ejemplo especies de Gymnosporangium, tales como por ejemplo Gymnosporangium sabiniae especies de Hemileia, tales como por ejemplo Hemileia vastatrix;
 especies de Phakopsora, tales como por ejemplo Phakopsora pachyrhizi y Phakopsora meibomiaae; Puccinia-Arten, tales como por ejemplo Puccinia recondita;
 especies de Uromyces, tales como por ejemplo Uromyces appendiculatus;
- 15 enfermedades provocadas por agentes patógenos del grupo de los oomicetos tales como por ejemplo especies de Bremia, tales como por ejemplo Bremia lactucae;
 especies de Peronospora, tales como por ejemplo Peronospora pisi o P. brassicae;
 especies de Phytophthora, tales como por ejemplo Phytophthora infestans;
 especies de Plasmopara, tales como por ejemplo Plasmopara viticola;
- 20 especies de Pseudoperonospora, tales como por ejemplo Pseudoperonospora humuli o Pseudoperonospora cubensis;
 especies de Pythium, tales como por ejemplo Pythium ultimum;
 enfermedades del manchado y marchitado de las hojas, provocadas por, por ejemplo especies de Alternaria, tales como por ejemplo Alternaria solani;
- 25 especies de Cercospora, tales como por ejemplo Cercospora beticola;
 especies de Cladosporium, tales como por ejemplo Cladosporium cucumerinum; especies de Cochliobolus, tales como por ejemplo Cochliobolus sativus (forma de conidias: Drechslera, Syn: Helminthosporium);
 especies de Colletotrichum, tales como por ejemplo Colletotrichum lindemuthanium; especies de Cycloconium, tales como por ejemplo Cycloconium oleaginum;
- 30 especies de Diaporthe, tales como por ejemplo Diaporthe citri;
 especies de Elsinoe, tales como por ejemplo Elsinoe fawcettii;
 especies de Gloeosporium, tales como por ejemplo Gloeosporium laeticolor; especies de Glomerella, tales como por ejemplo Glomerella cingulata;
 especies de Guignardia, tales como por ejemplo Guignardia bidwelli;
- 35 especies de Leptosphaeria, tales como por ejemplo Leptosphaeria maculans;
 especies de Magnaporthe, tales como por ejemplo Magnaporthe grisea;
 especies de Mycosphaerella, tales como por ejemplo Mycosphaerella graminicola y Mycosphaerella fijiensis;
 especies de Phaeosphaeria, tales como por ejemplo Phaeosphaeria nodorum;
- 40 especies de Pyrenophora, tales como por ejemplo Pyrenophora teres;
 especies de Ramularia, tales como por ejemplo Ramularia collo-cygni;
 especies de Rhynchosporium, tales como por ejemplo Rhynchosporium secalis; especies de Septoria, tales como por ejemplo Septoria apii;
 especies de Typhula, tales como por ejemplo Typhula incarnata;
 especies de Venturia, tales como por ejemplo Venturia inaequalis;
- 45 enfermedades de las raíces y los tallos provocadas por ejemplo, por especies de Corticium, tales como por ejemplo Corticium graminearum;
 especies de Fusarium, tales como por ejemplo Fusarium oxisporum;
 especies de Gaeumannomyces, tales como por ejemplo Gaeumannomyces graminis; especies de Rhizoctonia, tales como por ejemplo Rhizoctonia solani;
- 50 especies de Tapesia, tales como por ejemplo Tapesia acuformis;
 especies de Thielaviopsis, tales como por ejemplo Thielaviopsis basicola;
 enfermedades de espigas y panículas (inclusive mazorcas de maíz), provocadas por ejemplo, por especies de Alternaria, tales como por ejemplo Alternaria spp.;
- 55 especies de Aspergillus, tales como por ejemplo Aspergillus flavus;
 especies de Cladosporium, tales como por ejemplo Cladosporium cladosporioides;
 especies de Claviceps, tales como por ejemplo Claviceps purpurea;
 especies de Fusarium, tales como por ejemplo Fusarium culmorum;
 especies de Gibberella, tales como por ejemplo Gibberella zeae;
- 60 especies de Monographella, tales como por ejemplo Monographella nivalis;
 enfermedades provocadas por Brandpilze wie por ejemplo
 especies de Sphacelotheca, tales como por ejemplo Sphacelotheca reiliana;
 especies de Tilletia, tales como por ejemplo Tilletia caries;
 especies de Urocystis, tales como por ejemplo Urocystis occulta;
 especies de Ustilago, tales como por ejemplo Ustilago nuda;

- podredumbre de la fruta provocada por ejemplo, por
 especies de *Aspergillus*, tales como por ejemplo *Aspergillus flavus*;
 especies de *Botrytis*, tales como por ejemplo *Botrytis cinerea*;
 especies de *Penicillium*, tales como por ejemplo *Penicillium expansum* y *Penicillium purpurogenum*;
 5 especies de *Sclerotinia*, tales como por ejemplo *Sclerotinia sclerotiorum*;
 especies de *Verticillium*, tales como por ejemplo *Verticillium alboatrum*;
 podredumbre de semillas y raíces procedente del suelo y marchitamiento, así como enfermedades de plantas
 nacidas de semillas, provocadas por ejemplo, por especies de *Alternaria*, tales como por ejemplo *Alternaria*
brassicicola
 10 especies de *Aphanomyces*, tales como por ejemplo *Aphanomyces euteiches*
 especies de *Ascochyta*, tales como por ejemplo *Ascochyta lentis*
 especies de *Aspergillus*, tales como por ejemplo *Aspergillus flavus*
 especies de *Cladosporium*, tales como por ejemplo *Cladosporium herbarum*
 15 especies de *Cochliobolus*, tales como por ejemplo *Cochliobolus sativus*
 (forma de conidias: *Drechslera*, *Bipolaris* Syn: *Helminthosporium*);
 especies de *Colletotrichum*, tales como por ejemplo *Colletotrichum coccodes*;
 especies de *Fusarium*, tales como por ejemplo *Fusarium culmorum*;
 especies de *Gibberella*, tales como por ejemplo *Gibberella zeae*;
 especies de *Macrophomina*, tales como por ejemplo *Macrophomina phaseolina*
 20 especies de *Monographella*, tales como por ejemplo *Monographella nivalis*;
 especies de *Penicillium*, tales como por ejemplo *Penicillium expansum*
 especies de *Phoma*, tales como por ejemplo *Phoma lingam*
 especies de *Phomopsis*, tales como por ejemplo *Phomopsis sojae*;
 especies de *Phytophthora*, tales como por ejemplo *Phytophthora cactorum*;
 25 especies de *Pyrenophora*, tales como por ejemplo *Pyrenophora graminea*
 especies de *Pyricularia*, tales como por ejemplo *pyricularia oryzae*;
 especies de *Pythium*, tales como por ejemplo *Pythium ultimum*;
 especies de *Rhizoctonia*, tales como por ejemplo *Rhizoctonia solani*;
 especies de *Rhizopus*, tales como por ejemplo *Rhizopus oryzae*
 30 especies de *Sclerotium*, tales como por ejemplo *Sclerotium rolfsii*;
Septoria-Arten, tales como por ejemplo *Septoria nodorum*;
 especies de *Typhula*, tales como por ejemplo *Typhula incarnata*;
 especies de *Verticillium*, tales como por ejemplo *Verticillium dahliae*
 enfermedades cancerosas, agallas y escobas de bruja, provocadas por ejemplo, por
 35 especies de *Nectria*, tales como por ejemplo *Nectria galligena*;
 marchitamientos provocados por ejemplo, por
 especies de *Monilinia*, tales como por ejemplo *Monilinia laxa*;
 deformaciones de hojas, flores y frutos, provocadas por ejemplo, por
 especies de *Taphrina*, tales como por ejemplo *Taphrina deformans*;
 40 enfermedades de degeneración de plantas leñosas provocadas por ejemplo, por
 especies de *Esca*, tales como por ejemplo *Phaeoconiella chlamydospora* y *Phaeoacremonium aleophilum* y
Fomitiporia mediterranea;
 enfermedades de las flores y las semillas, provocadas por ejemplo, por
 especies de *Botrytis*, tales como por ejemplo *Botrytis cinerea*;
 45 enfermedades de bulbos de plantas, provocadas por ejemplo, por
 especies de *Rhizoctonia*, tales como por ejemplo *Rhizoctonia solani*;
 especies de *Helminthosporium*, tales como por ejemplo *Helminthosporium solani*;
 enfermedades provocadas por agentes patógenos bacterianos tales como por ejemplo especies de
Xanthomonas, tales como por ejemplo *Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*; especies de *Pseudomonas*, tales
 50 como por ejemplo *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*;
 especies de *Erwinia*, tales como por ejemplo *Erwinia amylovora*;
 Preferentemente pueden combatirse las siguientes enfermedades de semillas de soja: enfermedades fúngicas en
 hojas, tallos, vainas y semillas, provocadas, por ejemplo por
 mancha foliar por *Alternaria* (*Alternaria* sp. *atrans tenuissima*), antracnosis (*Colletotrichum gloeosporoides*
 55 *dematium* var. *truncatum*), mancha marrón (*Septoria glycines*), mancha foliar y tizón por cercospora (*Cercospora*
kikuchii), tizón foliar por choanephora (*Choanephora infundibulifera trispora* (sin.)), mancha foliar por
dactuliophora (*Dactuliophora glycines*), mildiú veloso (*Peronospora manshurica*), tizón por drechslera
 (*Drechslera glycini*), mancha púrpura foliar (*Cercospora sojae*), mancha foliar por leptosphaerulina
 (*Leptosphaerulina trifolii*), mancha foliar por phyllosticta (*Phyllosticta sojaecola*), tizón del tallo y la vaina
 60 (*Phomopsis sojae*), mildiú pulverulento (*Microsphaera diffusa*), mancha foliar por pyrenochaeta (*Pyrenochaeta*
glycines), tizón aéreo, foliar y radicular por rhizoctonia (*Rhizoctonia solani*), roya (*Phakopsora pachyrhizi*,
Phakopsora meiborniea), sarna (*Sphaceloma glycines*), tizón foliar por stemphylium (*Stemphylium botryosum*),
 mancha anillada (*Corynespora cassicola*).
 enfermedades fúngicas en raíces y la base del tallo, provocadas, por ejemplo, por
 65 podredumbre radicular negra (*Calonectria crotalariae*), podredumbre carbonosa (*Macrophomina phaseolina*), tizón o

- marchitado por fusarium, podredumbre radicular, y de las vainas y del cuello (*Fusarium oxysporum*, *Fusarium orthoceras*, *Fusarium semitectum*, *Fusarium equiseti*), podredumbre radicular por *mycoleptodiscus* (*Mycoleptodiscus terrestris*), *neocosmospora* (*Neocosmopora vasinfecta*), tizón de la vaina y del tallo (*Diaporthe phaseolorum*), cancro del tallo (*Diaporthe phaseolorum* var. *caulivora*), podredumbre por *phyphthoftora* (*Phytophthora megasperma*), podredumbre marrón del tallo (*Phialophora gregata*), podredumbre por *pythium* (*Pythium aphanidermatum*, *Pythium irregulare*, *Pythium debaryanum*, *Pythium myriotilum*, *Pythium ultimum*), podredumbre radicular por *rhizoctonia*, podredumbre blanda del tallo y caída de plántulas (*Rhizoctonia solani*), podredumbre blanda del tallo por *sclerotinia* (*Sclerotinia sclerotiorum*), tizón meridional por *sclerotinia* (*Sclerotinia rolfsii*), podredumbre radicular por *thielaviopsis* (*Thielaviopsis basicola*).
- 5
- 10 Los principios activos de acuerdo con la invención también presentan una acción fortificante en las plantas. Por lo tanto, son adecuados para movilizar las defensas propias de la planta contra la infestación por microorganismos indeseados.
- En el presente contexto se debe entender por sustancias fortificantes (inductoras de la resistencia) de la planta aquellas sustancias que tienen la capacidad de estimular el sistema de defensa de las plantas de manera tal que las plantas tratadas en la posterior inoculación con microorganismos indeseados desarrollan una gran resistencia a estos microorganismos.
- 15
- En el presente caso deben entenderse por microorganismos indeseados los hongos fitopatógenos, bacterias y virus. Las sustancias de acuerdo con la invención, por lo tanto, pueden emplearse para proteger plantas dentro de un cierto periodo después del tratamiento contra la infestación por los agentes patógenos mencionados. El periodo por el cual se produce la protección, por regla general, es de 1 a 10 días, preferentemente de 1 a 7 días después del tratamiento de las plantas con los principios activos.
- 20
- La buena tolerancia en las plantas de los principios activos en las concentraciones necesarias para combatir las enfermedades de las plantas, permite un tratamiento de las partes de las plantas que crecen por encima del suelo, de plantines y de semillas y del suelo.
- 25
- A este respecto, los principios activos de acuerdo con la invención pueden emplearse de manera especialmente exitosa para combatir enfermedades de cereales, tales como contra especies de *Puccinia* y de enfermedades en cultivos de vino, de frutos y de hortalizas, tales como por ejemplo contra especies de *Botrytis*, *Venturia* o *Alternaria*.
- Los principios activos de acuerdo con la invención también son adecuados para aumentar el rendimiento de las cosechas. Además son de baja toxicidad y son bien tolerados por las plantas.
- 30
- Además, mediante el tratamiento de acuerdo con la invención puede reducirse el contenido en micotoxina en el material de cosecha y los nutrientes y piensos producidos a partir de los mismos. Especialmente, pero no exclusivamente, se mencionan en este sentido las siguientes micotoxinas: desoxivalenol (DON), nivalenol, 15-Ac-DON, 3-Ac-DON, toxina T2 y HT2, fumonisina, zearalenona, moniliformina, fusarina, diacetoxiscirpenol (DAS), beauvericina, enniatina, fusaroproliferina, fusarenol, ocratoxinas, patulina, alcaloides del tizón y aflatoxinas, que pueden provocarse por ejemplo por los siguientes hongos: *Fusarium spec.*, *wie Fusarium acuminatum*, *F. avenaceum*, *F. crookwellense*, *F. culmorum*, *F. graminearum* (*Gibberella zeae*), *F. equiseti*, *F. fujikoroii*, *F. musarum*, *F. oxysporum*, *F. proliferatum*, *F. poae*, *F. pseudograminearum*, *F. sambucinum*, *F. scirpi*, *F. semitectum*, *F. solani*, *F. sporotrichoides*, *F. langsetiae*, *F. subglutinans*, *F. tricinctum*, *F. verticillioides* u.a. así como también por *Aspergillus spec.*, *Penicillium spec.*, *Claviceps purpurea*, *Stachybotrys spec.* u.a.
- 35
- 40 En la protección de materiales pueden emplearse las sustancias de acuerdo con la invención para la protección de materiales técnicos contra la infestación y la destrucción por microorganismos indeseados.
- Por materiales técnicos debe entenderse en el presente contexto los materiales inertes que se prepararon para ser el uso la técnica. Por ejemplo, pueden ser materiales técnicos que deben protegerse mediante los principios activos de acuerdo con la invención frente a la alteración o destrucción microbiana, adhesivos, colas, papeles, carón, materiales textiles, cuero, madera, pinturas y artículos de plástico, lubricantes refrigerantes y otros materiales que pueden ser infestados o destruidos por microorganismos. En el marco de los materiales a proteger también pueden indicarse partes de instalaciones de producción, por ejemplo, circuitos de agua refrigerante, que pueden ser afectados por la multiplicación de microorganismos. En el marco de la presente invención se indican como materiales técnicos preferentemente adhesivos, colas, papeles y cartones, cuero, madera, pinturas, lubricantes refrigerantes y líquidos para transmisión de calor, de especial preferencia madera.
- 45
- 50 Como microorganismos que pueden producir una degradación o una modificación de los materiales técnicos, se indican por ejemplo bacterias, hongos, levaduras, algas y organismos mucilaginosos. Preferentemente, los principios activos de la invención actúan contra hongos, especialmente los hongos del moho, los hongos que decoloran y destruyen la madera (*Basidiomyceten*) así como contra organismos mucilaginosos y contra algas.
- 55
- Se indican por ejemplo microorganismos de los siguientes géneros:
- Alternaria*, tal como *Alternaria tenuis*,

- Aspergillus, tal como Aspergillus niger,
- Chaetomium, tal como Chaetomium globosum,
- Coniophora, tal como Coniophora puetana,
- Lentinus, tal como Lentinus tigrinus,
- 5 Penicillium, tal como Penicillium glaucum,
- Poliporus, tal como Poliporus versicolor,
- Aureobasidium, tal como Aureobasidium pullulans,
- Sclerophoma, tal como Sclerophoma pityophila,
- Trichoderma, tal como Trichoderma viride,
- 10 Escherichia, tal como Escherichia coli,
- Pseudomonas, tal como Pseudomonas aeruginosa,
- Staphilococcus, tal como Staphilococcus aureus.

La presente invención se refiere a un agente para combatir microorganismos indeseados, que comprende al menos uno de los compuestos de acuerdo con la invención.

- 15 Los compuestos de acuerdo con la invención pueden trasladarse a las formulaciones habituales en función de sus propiedades físicas y/o químicas, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, espumas, granulados, aerosoles, encapsulaciones finas en sustancias poliméricas y en masas envolventes para semillas, así como formulaciones de niebla fría y caliente de ULV.

Estas formulaciones se preparan de manera conocida, por ejemplo mediante mezclado de los principios activos con extensores, es decir disolventes líquidos, gases licuados bajo presión y/ o vehículos sólidos, dado el caso con el uso de agentes tensioactivos, es decir, emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes espumantes. En el caso del uso de agua como extensor pueden usarse por ejemplo también disolventes orgánicos como adyuvantes de disolución. Como disolventes líquidos se tienen en cuenta esencialmente: compuestos aromáticos, tales como xileno, tolueno o alquilnaftalenos, compuestos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetileno o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano o parafinas, por ejemplo fracciones de petróleo, alcoholes, tales como butanol o glicol así como sus éteres y ésteres, cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua. Con extensores gaseosos licuados o vehículos se expresan aquellos líquidos que son gaseosos a temperatura y presión normales, por ejemplo gases propulsores de aerosol, tales como hidrocarburos halogenados así como butano, propano, nitrógeno y dióxido de carbono. Como vehículos sólidos se tienen en cuenta: por ejemplo harinas de roca naturales, tales como caolines, tierras arcillosas, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierras de diatomeas y harinas de roca sintéticas, tales como ácido silícico altamente dispersado, óxido de aluminio y silicatos. Como vehículos sólidos para granulados se tienen en cuenta: por ejemplo rocas naturales quebradas o fraccionadas tales como calcita, yeso, mármol, sepiolita, dolomita así como granulados sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas así como granulados de material orgánico tal como serrín, cáscaras de coco, mazorcas de maíz y tallos de tabaco. Como emulsionante y/o agentes espumantes se tienen en cuenta: por ejemplo emulsionantes no ionogénicos y aniónicos, tales como ésteres de polioxietileno-ácido graso, ésteres de polioxietileno-alcohol graso, por ejemplo éteres de alquilarilpoliglicol, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, arilsulfonatos así como hidrolizados de proteína. Como dispersante se tienen en cuenta: por ejemplo lejías de lignina-sulfito y metilcelulosa.

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

- 45 Pueden usarse colorantes tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo óxido de hierro, óxido de titanio, azul de ferrociano y colorantes orgánicos, tales como colorantes de alizarina, azo y ftalocianina metálica y oligoelementos, tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.

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

- 50 Las formulaciones descritas anteriormente pueden usarse en un procedimiento de acuerdo con la invención para combatir microorganismos indeseados, en las que los compuestos de acuerdo con la invención se esparcen sobre los microorganismos y/o en su hábitat.

Ya se conoce desde hace tiempo combatir contra los hongos fitopatógenos mediante el tratamiento de las semillas de plantas y es objeto de continuas mejoras. Pero a pesar de ello, se produce una serie de dificultades durante el tratamiento de semillas que no siempre pueden ser solucionadas de manera satisfactoria. Así, se pretende desarrollar procedimientos para la protección de las semillas y de la planta en germinación que eviten la aplicación adicional de agentes fitoprotectores después de la siembra o después de la emergencia de las plantas o al menos la reduzcan notoriamente. Además se debe tratar de optimizar la cantidad del principio activo usado de manera tal que las semillas y la planta en germinación reciban la mejor protección posible frente a la infestación por hongos

fitopatógenos, pero sin dañar la planta misma por el principio activo usado. Los procedimientos para el tratamiento de semillas especialmente también deberían considerar las propiedades fungicidas intrínsecas de plantas transgénicas a fin de lograr una protección óptima de las semillas y de la planta en etapa de germinación con un dispendio mínimo de agentes fitoprotectores.

- 5 La presente invención se refiere por lo tanto en particular también a un procedimiento para la protección de semillas y plantas en germinación frente a la infestación por hongos fitopatógenos, tratándose las semillas con un agente de acuerdo con la invención.

La invención se refiere asimismo al uso de los agentes de acuerdo con la invención para el tratamiento de semillas para la protección de semillas y de las plantas en germinación frente a hongos fitopatógenos.

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

- 15 Una de las ventajas de la presente invención es que debido a las propiedades sistémicas especiales de los agentes de acuerdo con la invención, el tratamiento de las semillas con estos agentes no solamente protege las semillas en sí, sino también las plantas que surjan de estas después de la emergencia frente a hongos fitopatógenos. De este modo se puede prescindir del tratamiento directo del cultivo en el momento de la siembra o poco después.

Asimismo debe considerarse ventajoso que las mezclas de acuerdo con la invención puedan emplearse en particular también en semillas transgénicas.

- 20 Los agentes de acuerdo con la invención son apropiados para la protección de semillas de cualquier variedad de plantas que se usan en la agricultura, en el invernadero, en forestaciones o la horticultura. Especialmente se trata en este caso de semillas de cereales (tales como trigo, cebada, centeno, triticale, mijo y avena), maíz, algodón, soja, arroz, patatas, girasol, judías, café, rábano (por ejemplo, remolacha azucarera y remolacha forrajera), cacahuete, hortalizas (tales como tomate, pepino, cebollas y lechuga), césped y plantas ornamentales. Especial importancia tiene el tratamiento de las semillas de cereales (tales como trigo, cebada, centeno, triticale y avena), maíz y arroz.

- 25 En el marco de la presente invención, el agente de acuerdo con la invención puede aplicarse solo o en una formulación adecuada sobre las semillas. Preferentemente se trata la semilla en un estado en el cual sean tan estables que no se produzcan daños durante el tratamiento. En general el tratamiento de las semillas puede realizarse en cualquier momento entre la cosecha y la siembra. Usualmente se usa la semilla que se separa de la planta y que se ha limpiado de mazorca, cáscara, tallo, vaina, lana o pulpa. Así, por ejemplo, puede usarse la semilla cosechada, limpiada y secada hasta un contenido de humedad menor al 15 % en peso. Como alternativa, también
30 pueden usarse las semillas que tras el secado se trataron, por ejemplo, con agua y que luego nuevamente se secaron.

- 35 En general, en el tratamiento de las semillas debe cuidarse que la cantidad de agente de acuerdo a la invención y/u otros aditivos aplicados a la semilla se elija de modo que no se perturbe la germinación de las semillas o que no se dañe la planta que surja de ella. Esto se debe cuidar sobre todo en los principios activos que en determinadas cantidades de aplicación pueden mostrar efectos fitotóxicos.

- 40 Los agentes de acuerdo con la invención pueden aplicarse directamente, es decir, sin contener otros componentes y sin haberse diluido. Por regla general es preferente aplicar los agentes en forma de una formulación adecuada sobre las semillas. El experto en la materia conoce formulaciones y procedimientos adecuados para el tratamiento de las semillas y se describen, por ejemplo en los siguientes documentos: US 4.272.417 A, US 4.245.432 A, US 4.808.430 A, US 5.876.739 A, US 2003/0176428 A1, WO 2002/080675 A1, WO 2002/028186 A2.

Las combinaciones de principios activos que pueden usarse de acuerdo con la invención pueden trasladarse a las formulaciones habituales de desinfectantes, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, espumas, dispersiones u otras masas envolventes para semillas, así como formulaciones de tipo ULV.

- 45 Estas formulaciones se preparan de manera conocida, mezclando los principios activos o combinaciones de principios activos con sustancias adicionales habituales, tales como por ejemplo los extensores habituales así como disolventes o diluyentes, colorantes, humectantes, dispersantes, emulsionantes, antiespumantes, conservantes, espesantes secundarios, aglutinantes, giberelinas y también agua.

- 50 Como colorantes que pueden estar contenidos en las formulaciones de desinfectante que pueden usarse de acuerdo con la invención, se indican todos los colorantes habituales para el dicho fin. En este sentido son aplicables tanto los pigmentos poco solubles en agua, como así también los colorantes solubles en agua. Como ejemplos se mencionan los colorantes conocidos bajo las denominaciones rodamina B, C.I. pigmento rojo 112 y C.I. disolvente rojo 1.

- 55 Como humectantes que pueden estar contenidos en las formulaciones de desinfectante que pueden usarse de acuerdo con la invención se tienen en cuenta todas las sustancias que favorecen la humectación, habituales para la formulación de principios activos agroquímicos. Preferentemente son aplicables los alquilnaftaleno-sulfonatos, tales como diisopropilnaftaleno-sulfonato o diisobutilnaftaleno-sulfonato.

- 5 Como dispersantes y/o emulsionantes que pueden estar contenidos en las formulaciones de desinfectante que pueden usarse de acuerdo con la invención, se indican todos los dispersantes no iónicos, aniónicos y catiónicos habituales para la formulación de principios activos agroquímicos. Son preferentemente aplicables los dispersantes no iónicos o aniónicos o mezclas de dispersantes no iónicos o aniónicos. Como dispersantes no iónicos adecuados pueden mencionarse especialmente los polímeros de bloque de óxido de etileno-óxido de propileno, éteres de alquilfenolpoliglicol así como éteres tristririlfenolpoliglicol y sus derivados fosfatados o sulfatados. Son dispersantes aniónicos adecuados especialmente los sulfonatos de lignina, las sales de poli(ácido acrílico) y los productos de condensación de arilsulfonato-formaldehído.
- 10 Como antiespumantes, en las formulaciones de desinfectante que pueden usarse de acuerdo con la invención pueden estar contenidas todas las sustancias inhibidoras de espuma habituales para la formulación de principios activos agroquímicos. Preferentemente son aplicables los antiespumantes de silicona y estearato de magnesio.
- Como conservantes pueden estar presentes en las formulaciones de desinfectante que pueden usarse de acuerdo con la invención todas las sustancias aplicables en los agentes agroquímicos para tal fin. A modo de ejemplo se mencionan diclorofeno y el hemiformal de alcohol bencilico.
- 15 Como espesantes secundarios que pueden estar contenidos en las formulaciones de desinfectante que pueden usarse de acuerdo con la invención, se indican todas las sustancias empleables en agentes agroquímicos para tal fin. Preferentemente se tienen en cuenta los derivados de celulosa, los derivados de ácido acrílico, xantana, arcillas modificadas y ácidos silícicos altamente dispersados.
- 20 Como adhesivos que pueden estar contenidos en las formulaciones de desinfectante que pueden usarse de acuerdo con la invención, se indican todos los aglutinantes habituales empleables en desinfectantes. Preferentemente se mencionan polivinilpirrolidona, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico) y tilosa.
- Como giberelinas que pueden estar contenidas en las formulaciones de desinfectante que pueden usarse de acuerdo con la invención, se indican preferentemente las giberelinas A1, A3 (= ácido giberelínico), A4 y A7, se usa de manera especialmente preferente el ácido giberelínico. Las giberelinas son conocidas (véase R. Wegler "Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel", Tomo 2, Springer Verlag, 1970, páginas 401-412).
- 25 Se pueden emplear las formulaciones de desinfectante que pueden usarse de acuerdo con la invención ya sea en forma directa o después de la previa dilución con agua para el tratamiento de las semillas de los más diversos modos. Así, los concentrados o las preparaciones que pueden obtenerse con estos mediante la dilución con agua, pueden usarse para la desinfección de semillas de cereales, como trigo, cebada, centeno, avena y triticale, así como de las semillas de maíz, arroz, colza, guisantes, judías, algodón, girasol y rábano o también de semillas de hortalizas de tipos muy diferentes. Las formulaciones de desinfectante o sus preparaciones diluidas también pueden usarse para la desinfección de semillas de plantas transgénicas. En este sentido pueden surgir efectos sinérgicos adicionales en la interacción con las sustancias formadas por expresión.
- 30 Para el tratamiento de semillas con las formulaciones de desinfectante que pueden usarse de acuerdo con la invención o con las preparaciones preparadas con adición de agua, se tienen en cuenta todos los aparatos de mezcla habituales que se pueden usar para la desinfección. En particular, para la desinfección se procede colocando la semilla en un mezclador con las correspondientes cantidades de formulaciones de desinfectante o como tal o después de la previa dilución con agua y hasta la distribución uniforme de la formulación sobre la semilla. Dado el caso se añade un proceso de secado.
- 35 La cantidad de aplicación de las formulaciones de desinfectante que pueden usarse de acuerdo con la invención puede variarse dentro de un intervalo más amplio. Se rige por el respectivo contenido de los principios activos en las formulaciones y por las semillas. Las cantidades de aplicación de la combinación de principio activo por regla general se encuentran entre 0,001 y 50 g por kilogramo de semilla, preferentemente entre 0,01 y 15 g por kilogramo de semilla.
- 40 Los compuestos de acuerdo con la invención pueden usarse como tal o en sus formulaciones también en mezcla con fungicidas, bactericidas, acaricidas, nematocidas o insecticidas, para ampliar así por ejemplo el espectro de acción o prevenir desarrollos de resistencia.
- También es posible una mezcla con otros principios activos conocidos, tales como herbicidas o con fertilizantes y reguladores del crecimiento, protectores o semioquímicos.
- 50 Además, los compuestos de acuerdo con la invención de fórmula (I) también presentan muy buenos efectos antimicóticos. Tienen un espectro de acción antimicótico muy amplio, especialmente contra dermatofitos y hongos cormófitos, moho y hongos difásicos (por ejemplo, contra especies de *Candida* tales como *Candida albicans*, *Candida glabrata*) así como *Epidermophyton floccosum*, especies de *Aspergillus* tales como *Aspergillus niger* y *Aspergillus fumigatus*, especies de *Trichophyton* tales como *Trichophyton mentagrophytes*, especies de *Microsporon* tales como *Microsporon canis* y *audouinii*. La enumeración de estos hongos de ninguna manera representa una limitación del espectro micótico tangible, sino que solamente es de carácter enunciativo.
- 55

Los compuestos de acuerdo con la invención por lo tanto se pueden usar tanto en aplicaciones médicas como en aplicaciones no médicas.

5 Los principios activos pueden usarse como tal, en forma de sus formulaciones o de las formas de aplicación preparadas a partir de estas, tales como soluciones listas para usar, suspensiones, polvos rociables, pastas, polvos solubles, agentes de pulverización y granulados. La aplicación se realiza de la manera habitual, por ejemplo, mediante regado, rociado, pulverización, nebulización, esparcido, espolvoreado, espumado, recubrimiento, etc. Además es posible aplicar los principios activos según los procedimientos Ultra-Low-Volume (volumen ultrabajo) o inyectar la preparación de principio activo o el principio activo en sí en el suelo.

También se pueden tratar las semillas de las plantas.

10 Al usar los compuestos de acuerdo con la invención como fungicidas puede variar las cantidades de aplicación en un amplio intervalo según el tipo de aplicación. En el tratamiento de partes de plantas, las cantidades de aplicación de principio activo se encuentran en general entre 0,1 y 10.000 g/ha, preferentemente entre 10 y 1.000 g/ha. En el tratamiento de semillas, las cantidades de aplicación de principio activo se encuentran en general entre 0,001 y 50 g por kilogramo de semillas, preferentemente entre 0,01 y 10 g por kilogramo de semillas. En el tratamiento del suelo, las cantidades de aplicación de principio activo se encuentran en general entre 0,1 y 10.000 g/ha, preferentemente entre 1 y 5.000 g/ha.

El procedimiento de tratamiento de acuerdo con la invención se usa preferentemente para organismos modificados genéticamente tales como, por ejemplo, plantas o partes de plantas.

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

25 La expresión "gen heterólogo" básicamente se refiere a un gen que se proporciona o se monta fuera de la planta y cuando se introduce en el genoma nuclear, cloroplástico o mitocondrial da a la planta transformada propiedades agronómicas nuevas o mejoradas u otras mediante la expresión de una proteína o polipéptido de interés o por regulación negativa o silenciamiento de otro gen o genes que están presentes en la planta (usando por ejemplo tecnología antisentido, tecnología de cosupresión o tecnología de ARNi [ARN de interferencia]). Un gen heterólogo que está presente en el genoma también se denomina transgén. Un transgén que está definido por su ubicación particular en el genoma de la planta se denomina una transformación o suceso transgénico.

30 Dependiendo de las especies de plantas o de las variedades de plantas, su ubicación y condiciones de crecimiento (suelos, clima, periodo de vegetación, dieta), el tratamiento de acuerdo con la invención puede dar como resultado efectos superaditivos ("sinérgicos"). Por lo tanto, por ejemplo, son posibles las tasas aplicación reducidas y/o una ampliación del espectro de actividad y/o un aumento de la eficacia de los principios activos y los agentes que se pueden usar de acuerdo con la invención, mejor crecimiento de las plantas, mayor tolerancia a temperaturas altas o bajas, mayor tolerancia a la sequía o al contenido de sal del agua o del suelo, mayor rendimiento de la floración, cosecha más fácil, maduración acelerada, mayores rendimientos de la cosecha, frutos más grandes, mayor altura de la planta, color más verde en las hojas, floración más temprana, mayor calidad y/o un mayor valor nutricional de los productos cosechados, mayor concentración de azúcar dentro de los frutos, mejor estabilidad al almacenamiento y/o procesabilidad de los productos cosechados, que superan los efectos que realmente eran de esperar.

35 En determinadas dosis de aplicación, las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención pueden ejercer también un efecto mayor. Son adecuadas por lo tanto para la movilización del sistema de defensa vegetal contra el ataque por hongos fitopatógenos y/o microorganismos y/o virus indeseados. Esto podría ser una de las razones para una eficacia elevada de las combinaciones de acuerdo con la invención, por ejemplo contra hongos. Sustancias reforzantes de las plantas (inductoras de resistencia) significarán en el presente contexto también aquellas sustancias o combinaciones de sustancias capaces de estimular el sistema de defensa vegetal de modo tal que las plantas tratadas, cuando se inoculan a continuación de esto con hongos fitopatógenos y/o microorganismos y/o virus indeseados, presentan un grado de resistencia considerable contra estos hongos fitopatógenos y/o microorganismos y/o virus indeseados. En el presente caso, por hongos fitopatógenos y/o microorganismos y/o virus indeseados se entienden hongos fitopatógenos, bacterias y virus. Por lo tanto, las sustancias de acuerdo con la invención pueden ser usadas para la protección de plantas contra el ataque por los patógenos mencionados dentro de un determinado intervalo de tiempo después del tratamiento. El periodo de tiempo que abarca el efecto de protección se extiende por regla general de 1 a 10 días, preferentemente entre 1 a 7 días después de finalizado el tratamiento de la planta con los principios activos.

Entre las plantas y variedades de plantas que se tratan preferentemente de acuerdo con la invención, se encuentran aquellas que disponen de un material genético que les proporciona propiedades particularmente ventajosas y útiles (independientemente de si se obtuvo mediante el cultivo y/o la biotecnología).

55 Las plantas que además se tratan preferentemente de acuerdo con la invención son resistentes contra uno o más factores de estrés bióticos, es decir que estas plantas presentan una defensa mejorada contra patógenos de origen animal o microbiano como nematodos, insectos, ácaros, hongos fitopatógenos, bacterias, virus y/o viroides.

Además de las plantas y variedades de plantas mencionadas anteriormente, pueden ser tratadas también aquellas de acuerdo con la invención que son resistentes a uno o varios factores de estrés abióticos.

5 Entre las condiciones de estrés abiótico se encuentran sequía, condiciones de frío y calor, estrés osmótico, agua estancada, mayor salinidad del suelo, mayor exposición a minerales, niveles de ozono, condiciones de luz intensa, disponibilidad limitada de nutrientes con contenido de nitrógeno o de fósforo y falta de sombra.

10 Las plantas y especies de plantas que también pueden ser tratadas de acuerdo con la invención son aquellas plantas caracterizadas por presentar propiedades de rendimiento elevadas. Un rendimiento más elevado en estas plantas puede deberse por ejemplo a una fisiología mejorada, un mejor crecimiento y desarrollo de la planta, como la eficiencia de aprovechamiento y de retención del agua, un mejor aprovechamiento de nitrógeno, una mayor asimilación de carbono, una fotosíntesis mejorada, una fuerza intensificada de germinación y una maduración acelerada. El rendimiento además puede verse influenciado por una estructura mejorada de las plantas (en condiciones de estrés y sin estrés), entre ellos una floración temprana, el control de la floración para la producción de semillas híbridas, el crecimiento de plantas germinadas, el tamaño de plantas, el número y la distancia entre internodios, el crecimiento de las raíces, el tamaño de las semillas, el tamaño de los frutos, de las vainas, el número de vainas o espigas, la cantidad de semillas por vaina o espiga, el volumen de la semilla, el mayor llenado de la semilla, menor caída de semillas, menor reventón de vainas así como la resistencia de los tallos. En otras características del rendimiento se incluyen la composición del grano, como el contenido de hidratos de carbono, el contenido de proteínas, el contenido y la composición del aceite, el valor nutricional, la reducción de los compuestos perjudiciales para la nutrición, una mejor capacidad de procesamiento y de almacenamiento.

20 Las plantas que pueden ser tratadas de acuerdo con la invención son plantas híbridas, que ya expresan las propiedades de la heterosis o bien del efecto de hibridación, lo que en general produce un mayor rendimiento, un mayor tamaño, una mejor sanidad y resistencia a factores bióticos y abióticos de estrés. Tales plantas usualmente se producen al cruzar una línea precursora consanguínea estéril del polen (la parte femenina del cruzamiento) con otra línea precursora consanguínea fértil del polen (la parte masculina del cruzamiento). Las semillas híbridas normalmente se cosechan de plantas estériles del polen y se venden a los productores. En ocasiones se pueden producir (por ejemplo, en el maíz) plantas estériles del polen mediante despendonación (es decir, eliminación mecánica de los órganos reproductores masculinos o bien de las flores masculinas); pero es más habitual que la esterilidad del polen se debe a determinantes genéticos en el genoma de la planta. En este caso, especialmente cuando el producto deseado que se desea cosechar de las plantas híbridas son las semillas, por regla general es favorable asegurarse que se restaura por completo la fertilidad del polen en plantas híbridas que contienen los determinantes genéticos que producen la fertilidad del polen. Se puede lograr esto, al asegurarse que las partes masculinas del cruzamiento posean los correspondientes genes restauradores de la fertilidad que tienen la capacidad de restaurar la fertilidad del polen plantas híbridas que contienen los determinantes genéticos responsables de la esterilidad del polen. Los determinantes genéticos para la esterilidad del polen pueden estar ubicados en el citoplasma. Los ejemplos de esterilidad citoplasmática del polen (CMS) se describieron por ejemplo para especies Brassica. Pero los determinantes genéticos para la esterilidad del polen también pueden estar localizados en el genoma del núcleo celular. Las plantas de polen estéril también pueden obtenerse mediante procedimientos de biotecnología vegetal, como la ingeniería genética. Un agente especialmente apto para producir plantas con polen estéril se describió en el documento WO 89/10396, en el que por ejemplo se expresa una ribonucleasa como una barnasa selectivamente en las células de la capa del tapetum en el androceo. La fertilidad puede entonces restaurarse mediante la expresión de un inhibidor de la ribonucleasa como Barstar en las células del tapetum.

45 Las plantas o variedades de plantas (que se obtienen mediante procedimientos de la biotecnología vegetal, como la ingeniería genética) que se pueden tratar de acuerdo con la invención, son plantas tolerantes a herbicidas, es decir, plantas, en las que se produjo una tolerancia a uno o más herbicidas predeterminados. Tales plantas pueden obtenerse ya sea por transformación genética o mediante la selección de plantas que contienen una mutación que produce una tolerancia a herbicidas de ese tipo.

50 Las plantas tolerantes a herbicidas son por ejemplo plantas tolerantes a glifosato, es decir, plantas, en las que se produjo una tolerancia al herbicida glifosato o a sus sales. Se puede lograr en plantas la tolerancia a glifosato mediante diferentes procedimientos. Así, por ejemplo, se pueden obtener plantas tolerantes a glifosato mediante la reacción de la planta con un gen que codifica la enzima 5-enolpiruvilshikimat-3-fosfato sintasa (EPSPS). Los ejemplos de tales genes EPSPS son el gen AroA (Mutante CT7) de la bacteria *Salmonella typhimurium* (Comai et al., 1983, Science 221, 370-371), el gen CP4 de la bacteria *Agrobacterium sp.* (Barry et al., 1992, Curr. Topics Plant Physiol. 7, 139-145), los genes que codifican para una EPSPS de la petunia (Shah et al., 1986, Science 233, 478-481), para una EPSPS del tomate (Gasser et al., 1988, J. Biol. Chem. 263, 4280-4289) o para una EPSPS de eleusina (documento WO 01/66704). También puede tratarse de una EPSPS mutada. También se pueden obtener plantas tolerantes a glifosato al expresar un gen que codifica una enzima glifosato-oxidoreductasa. Las plantas tolerantes a glifosato asimismo pueden obtenerse al expresar un gen que codifica para una enzima glifosato-acetiltransferasa. También se puede obtener plantas tolerantes a glifosato seleccionando plantas que presentan de modo natural las mutaciones de los genes antes mencionados.

Otras plantas resistentes a herbicidas, por ejemplo son plantas en las que se logró la tolerancia a herbicidas que

inhiben la enzima glutaminsintasa, como bialafos, fosfinitricina o glufosinato. Tales plantas pueden obtenerse expresando una enzima que desintoxica el herbicida o un mutante de la enzima glutaminsintasa que es resistente a la inhibición. Una enzima de este tipo de acción desintoxicante es por ejemplo una enzima que codifica una fosfinitricina-acetiltransferasa (como por ejemplo, la proteína bar- o pat- de las especies *Streptomyces*). Se han descrito plantas que expresan una fosfinitricina-acetiltransferasa exógena.

Otras plantas con tolerancia a herbicidas también son plantas en las que se produjo la tolerancia frente a herbicidas que inhiben la enzima hidroxifenilpiruvatodioxigenasa (HPPD). Las hidroxifenilpiruvatodioxigenasas son enzimas que catalizan la reacción en la que se convierte el para-hidroxifenilpiruvato (HPP) en homogentisato. Las plantas que son tolerantes frente a inhibidores de HPPD pueden ser transformadas con un gen que codifica una enzima HPPD natural o con un gen que codifica una enzima HPPD mutada o quimérica. También se puede lograr una tolerancia frente a inhibidores de HPPD transformando plantas con genes que codifican determinadas enzimas que permiten la formación de homogentisato a pesar de la inhibición de la enzima HPPD nativa mediante el inhibidor de HPPD. La tolerancia de plantas frente a los inhibidores de HPPD también puede mejorarse al transformar plantas con un gen que codifica una enzima tolerante para HPPD, y adicionalmente con un gen que codifica para una enzima de pfenatodeshidrogenasa.

Otras plantas resistentes a herbicidas son plantas en las que se produjo la tolerancia a los inhibidores de acetolactatosintasa (ALS). Los inhibidores ALS conocidos incluyen, por ejemplo, sulfonilurea, imidazolinona, triazolo pirimidinas, pirimidiniloxi (tio)benzoatos y/o herbicidas de sulfonilaminocarboniltriazolinona. Se sabe que diversas mutaciones en la enzima ALS (conocida también como acetohidroxiácido-sintasa, AHAS) confieren una tolerancia a diferentes herbicidas o bien grupos de herbicidas. Se describe la producción de plantas tolerantes a sulfonilurea y de plantas tolerantes a imidazolinona en el documento internacional WO 1996/033270. Además también se describen otras plantas tolerantes a sulfonilurea y a imidazolinona, por ejemplo en el documento WO 2007/024782.

Las plantas adicionales resistentes a herbicidas son plantas que se han hecho tolerantes a los inhibidores de ACCasa.

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

Plantas o variedades de plantas (que se obtuvieron por procedimientos de la biotecnología vegetal, como la ingeniería genética) que también pueden ser tratadas de acuerdo con la invención son plantas transgénicas resistentes a insectos, es decir, plantas que se volvieron resistentes a la infestación con determinados insectos objetivo. Tales plantas se pueden obtener mediante transformación genética o por selección de plantas que contienen una mutación que confiere una resistencia tal a insectos.

La expresión "planta transgénica resistente a insectos" abarca en el presente contexto cualquier planta que contiene al menos un transgén que comprende una secuencia de codificación que codifica lo siguiente:

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

2) una proteína cristalina de *Bacillus thuringiensis* o una parte de la misma, que en presencia de una segunda proteína cristalina distinta de *Bacillus thuringiensis* o de una parte de la misma, presenta efecto insecticida, como la toxina binaria que se compone de las proteínas cristalinas Cy34 y Cy35; o

3) una proteína insecticida híbrida que incluye partes de dos proteínas cristalinas insecticidas diferentes de *Bacillus thuringiensis*, como por ejemplo un híbrido de las proteínas de 1) antes mencionadas o un híbrido de las proteínas de 2) antes mencionadas, por ejemplo la proteína Cry1A,105, que es producida a partir del Event MON98034 del maíz (documento WO 2007/027777); o

4) una proteína de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1) a 3) antes indicados en la que se sustituyeron algunos, especialmente 1 a 10, aminoácidos con otro aminoácido, para lograr una mayor efectividad insecticida frente a una especie de insectos objetivo y/o para ampliar el espectro de las correspondientes especies de insectos objetivo y/o debido a modificaciones que se indujeron en el ADN codificante durante la clonación o reacción, como la proteína Cry3Bb1 en Events MON863 o MON88017 de maíz o la proteína Cry3A en el evento MIR 604 del maíz;

5) una proteína insecticida segregada de *Bacillus thuringiensis* o *Bacillus cereus*, o una parte insecticida de las mismas, como las proteínas tóxicas para insectos de acción vegetativa (*vegetative insecticidal proteins*, VIP), que se indican en http://www.lifesci.sussex.ac.uk/Home/Neil_Crickmore/Bt/vip.html, por ejemplo, proteínas de la clase de proteínas VIP3Aa; o

6) una proteína insecticida segregada de *Bacillus thuringiensis* o *Bacillus cereus*, que desarrolla efecto insecticida en presencia de una segunda proteína segregada de *Bacillus thuringiensis* o *B. cereus*, como la toxina binaria que se compone de las proteínas VIP1A y VIP2A;

7) una proteína híbrida insecticida que comprende partes de diferentes proteínas segregadas de *Bacillus thuringiensis* o *Bacillus cereus*, como un híbrido de las proteínas de 1) o un híbrido de las proteínas de 2) antes mencionada; o

8) una proteína según uno de los puntos 1) a 3) antes mencionados, en la que se sustituyeron algunos, especialmente 1 a 10, aminoácidos con otro aminoácido, para lograr una mayor efectividad insecticida frente a una especie de insectos objetivo y/o para ampliar el espectro de las correspondientes especies de insectos objetivo y/o debido a modificaciones que se indujeron en el ADN codificante durante la clonación o reacción, (manteniéndose la codificación para una proteína insecticida), como la proteína VIP3Aa en el Event COT 102 del algodón.

Naturalmente también se incluye en las plantas transgénicas resistentes a insectos en el presente contexto cualquier planta que comprenda una combinación de genes que codifiquen para las proteínas de una de las clases 1 a 8 antes mencionadas. En una forma de realización una planta resistente a insectos contiene más de un transgén que codifica una proteína de acuerdo con una de las antes mencionadas 1 a 8 para ampliar el espectro de las correspondientes especies de insecto objetivo o para retardar el desarrollo de una resistencia de los insectos a las plantas al usar diferentes proteínas que son insecticidas para la misma especie meta de insectos, pero presentan una diferente forma de acción, como ser un enlace con diferentes puntos de enlace del receptor en el insecto.

Las plantas o variedades de plantas (que se obtuvieron por procedimientos de la biotecnología vegetal, como la ingeniería genética) que también pueden ser tratadas de acuerdo con la invención son tolerantes frente a factores de estrés abióticos. Tales plantas se pueden obtener mediante transformación genética o por selección de plantas que contienen una mutación que confiere una resistencia tal al estrés. Las plantas especialmente útiles con tolerancia al estrés incluyen las siguientes:

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

b. plantas, que contienen un transgén que potencia la tolerancia al estrés, que es capaz de reducir la expresión y/ actividad de los genes que codifican para PARG de las plantas o las células de las plantas;

c. plantas que contienen un transgén que potencia la tolerancia al estrés que codifica una enzima funcional en plantas de la ruta de biosíntesis de dinucleótido nicotinamida-adenina natural, entre ellos nicotinamidas, nicotinatofosforribosiltransferasa, mononucleótido del ácido nicotínico adeniltransferasa, nicotinamidadenindinucleótido sintetasa o nicotinamidafosforribosil transferasa.

Plantas o variedades de plantas (que se obtuvieron por procedimientos de la biotecnología vegetal, como la ingeniería genética) que también pueden ser tratadas de acuerdo con la invención presentan una cantidad, calidad y/o capacidad de almacenamiento modificadas del producto de cosecha y/o propiedades modificadas de determinados componentes del producto de cosecha, como por ejemplo:

1) Plantas transgénicas que sintetizan un almidón modificado que está modificado respecto de sus propiedades físico-químicas, especialmente del contenido de amilosa o de la proporción amilosa/amilopectina, del grado de ramificación, de la longitud proagente de la cadena, de la distribución de las cadenas laterales, del comportamiento de la viscosidad, de la resistencia a la gelificación, el tamaño y/o la morfología del grano de almidón en comparación con el almidón sintetizado en células o en plantas de tipo salvaje, de modo que este almidón modificado es más adecuado para determinados usos.

2) Plantas transgénicas que sintetizan polímeros de hidratos de carbono que no son almidón, o polímeros de hidratos de carbono que no son de almidón cuyas propiedades son diferentes en comparación con plantas de tipo natural, sin haber sido modificadas genéticamente. Son ejemplos plantas que producen polifruktosa, especialmente del tipo inulina y levano, plantas que producen alfa-1,4-glucanos, plantas que producen alfa-1,4-glucanos ramificados en alfa-1,6 y plantas que producen altermano.

3) Plantas transgénicas que producen hialuronano.

Plantas o variedades de plantas (que se obtuvieron por procedimientos de la biotecnología vegetal, como la ingeniería genética) que también pueden ser tratadas de acuerdo con la invención son plantas como plantas de algodón con propiedades de fibras modificadas. Tales plantas se pueden obtener mediante transformación genética o por selección de plantas que contienen una mutación que confiere tales propiedades de fibra modificadas; se incluyen aquí:

a) plantas como plantas de algodón que contienen una forma modificada de genes de celulosasintasa,

b) plantas como plantas de algodón que contienen una forma modificada de ácidos nucleicos homólogos con rsw2 o rsw3,

c) plantas, como plantas de algodón con una mayor expresión de una sacarosa fosfato sintasa;

d) plantas, como plantas de algodón con una expresión elevada de la sacarosa sintasa;

e) plantas, como plantas de algodón, en las que se modificó el momento del control del paso de los plasmodesmos en la base de la célula de la fibra, por ejemplo mediante la reducción de la β -1,3-glucanasa selectiva de fibras;

5 f) plantas como plantas de algodón con fibras con reactividad modificada, por ejemplo mediante la expresión del gen de la N-acetilglucosamintransferasa, entre ellos también nodC, y de los genes de la quintisintasa.

Plantas o variedades de plantas (que se obtuvieron mediante procedimientos de biotecnología vegetal, como la ingeniería genética) que también pueden ser tratadas de acuerdo con la invención son plantas como colza o plantas Brassica relacionadas con propiedades modificadas de la composición del aceite. Tales plantas se pueden obtener mediante transformación genética o por selección de plantas que contienen una mutación que confiere tales propiedades modificadas del aceite; se incluyen aquí:

- plantas, como plantas de colza que producen aceite con un elevado contenido de ácido oleico;
- plantas, como plantas de colza que producen aceite con un bajo contenidos de ácido linolénico.
- plantas, como plantas de colza que producen aceite con un bajo contenido de ácidos grasos saturados.

15 Son plantas transgénicas especialmente útiles que pueden ser tratadas de acuerdo con la invención, plantas con uno o más genes que codifican una o más toxinas, son las plantas transgénicas que se ofrecen bajo las siguientes denominaciones comerciales: YIELD GARD® (por ejemplo, maíz, algodón, soja), KnockOut® (por ejemplo, maíz), StarLink® (por ejemplo, maíz), Bollgard® (algodón), Nucotn® (algodón) y NewLeaf® (patata). Como ejemplo de plantas tolerantes a herbicidas se pueden mencionar las variedades de maíz, variedades de algodón y variedades de soja que se comercializan bajo las siguientes denominaciones comerciales: Roundup Ready® (tolerancia a glifosato, por ejemplo, maíz, algodón, soja), Liberty Link® (tolerancia a fosfinotricina, por ejemplo, colza), IMI® (tolerancia a imidazolinona) y STS® (tolerancia a sulfonilurea, por ejemplo, maíz). Como plantas resistentes a herbicidas (plantas cultivadas en forma convencional con tolerancia a los herbicidas) se mencionan también las variedades comercializadas bajo la denominación comercial Clearfield® (por ejemplo, maíz).

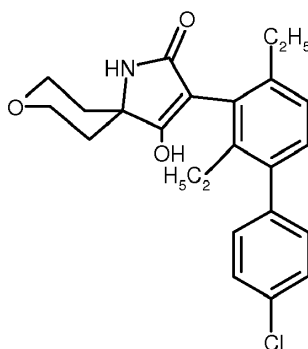
25 Son plantas transgénicas especialmente útiles que pueden tratarse de acuerdo con la invención plantas que contienen acontecimientos de transformación (*transformation events*) o una combinación de acontecimientos de transformación y que están por ejemplo catalogadas en las bases de datos de diversas autoridades de registro nacionales o regionales (véase por ejemplo http://gmoinfo.jrc.it/gmp_browse.aspx y <http://www.agbios.com/dbase.php>).

30 La expresión "principios activos" o "compuestos" también incluye siempre las combinaciones de principios activos que se mencionan aquí.

Ejemplos de Preparación

Ejemplo I-1-a-1

Procedimiento A



35 A 1,29 g (10,9 mmol) de terc-butolato de potasio en 10 ml de N,N-dimetilacetamida se añaden gota a gota a 50°C 2,35 g del compuesto de acuerdo con el Ejemplo II-1 en 10 ml de N,N-dimetilacetamida y se agita durante una hora a 60°C.

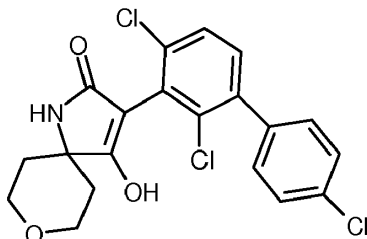
Después de la muestra de cromatografía de capa fina se añade la mezcla de reacción sobre 80 ml de agua helada y a de 0-10°C se lleva a pH 2 con ácido clorhídrico. El precipitado se aspira, se lava posteriormente y se seca.

40 Después de purificación cromatográfica sobre gel de sílice con éster de etilo de ácido acético como sistema de flujo se obtiene el producto en un rendimiento: 666 mg (30 % del teórico) P.f. 247°C
 RMN de ^1H (400 MHz, d_6 -DMSO): δ = 0,80 (t, 3H, CH_2CH_3), 1,07 (t, 3H, CH_2CH_3), 1,24-1,31 (m, 2H, CH_2), 2,04-2,17 (m, 2H, CH_2), 2,3-2,41 (m, 2H, CH_2CH_3), 3,67-3,73 (m, 2H, OCH_2), 3,84-3,89 (m, 2H, OCH_2), 6,99-7,01 (d, 1H, Ar-H),

7,09-7,11 (d, 1H, Ar-H), 7,26-7,30 (m, 2H, Ar-H), 7,44-7,47 (m, 2H, Ar-H), 7,94 (a, 1H, NH) ppm.

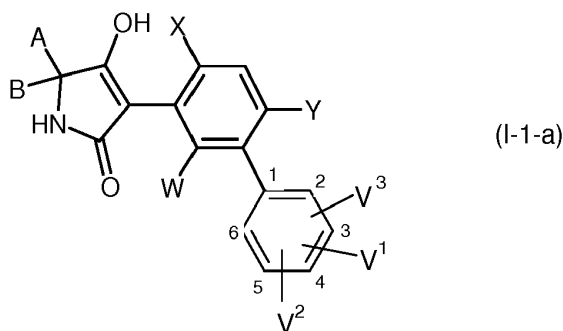
Ejemplo I-1-a-2

Procedimiento C



- 5 Se disponen 0,61 g (1,5 mmol) del compuesto de acuerdo con el Ejemplo I-1'-a-1 en 6,4 ml de etilenglicolmonometil éter y 22 ml de una solución de hidróxido de sodio 1 M. Se añaden 7 mg de cloruro de bis(trifenilfosfina)-paladio (II) y 0,3 g (1,9 mmol) de ácido 4-clorofenilborónico se añaden a temperatura ambiente y se agita durante la noche bajo reflujo. después de enfriar se extrae con éster etílico de ácido acético, se lava con solución saturada de cloruro de amonio, se seca y se evapora a vacío.
- 10 Se realiza una separación RP de manera isocrática con 25 % de agua + 75 % de metanol como gradientes de elución.
Rendimiento: 0,24 g (37 % del teórico), P.f. 273°C
RMN de ^1H (400 MHz, d_6 -DMSO): δ = 1,29-1,40 (m, 2H, CH_2), 2,02-2,12 (m, 2H, CH_2), 3,65-3,72 (m, 2H, OCH_2), 3,84-3,87 (m, 2H, OCH_2), 7,36-7,38 (d, 1H, Ar-H), 7,42-7,45 (m, 2H, Ar-H), 7,52-7,56 (m, 3H, Ar-H), 8,36 (a, 1H, NH) ppm.
- 15

En analogía a los Ejemplos (I-1-a-1) y (I-1-a-2) y de acuerdo con los datos generales para la preparación se obtienen los siguientes compuestos de fórmula (I-1-a):



N.º de Ej.	W	X	Y	V ¹	V ²	V ³	A	B	P.f.°C	Isómero
I-1-a-3	CH ₃	C ₂ H ₅	H	4-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		77	-
I-1-a-4	CH ₃	C ₂ H ₅	H	4-F	H	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		255	β
I-1-a-5	CH ₃	C ₂ H ₅	H	4-F	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		177	-
I-1-a-6	Cl	Cl	H	4-F	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		129	-
I-1-a-7	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	4-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		271-277	β
I-1-a-8	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	4-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		192	-
I-1-a-9	C ₂ H ₅	CH ₃	H	4-F	H	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		* ¹	β
I-1-a-10	C ₂ H ₅	CH ₃	H	4-F	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		* ²	-
I-1-a-11	Cl	CH ₃	H	4-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		253	-
I-1-a-12	Cl	CH ₃	H	4-F	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		* ³	-
I-1-a-13	CH ₃	Cl	H	4-F	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		208-212	-
I-1-a-14	CH ₃	Cl	H	4-F	H	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		335	β
I-1-a-15	CH ₃	Cl	H	4-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		73	-
I-1-a-16	C ₂ H ₅	CH ₃	H	4-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		289 * ⁴	β
I-1-a-17	C ₂ H ₅	CH ₃	H	4-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		245 * ⁵	-
I-1-a-18	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	4-F	H	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		247 * ⁶	β
I-1-a-19	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	4-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		252 * ⁷	β
I-1-a-20	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	4-F	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		97 * ⁸	-

(continuación)

N.º de Ej.	W	X	Y	V ¹	V ²	V ³	A	B	P.f.°C	Isómero
I-1-a-21	CH ₃	C ₂ H ₅	H	4-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		251 * ⁹	B
I-1-a-22	CH ₃	C ₂ H ₅	H	4-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -NOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -		151 * ¹⁰	-
I-1-a-23	CH ₃	C ₂ H ₅	H	4-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -NOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		* ¹¹	-
I-1-a-24	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	4-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -NOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		137 * ¹²	-
I-1-a-25	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	4-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -NOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -		242 * ¹³	-

m = multiplete, a = ancho, cm = multiplete centrado

*¹ RMN de ¹H (400 MHz, d₆-DMSO): δ= 0,79 (t, 3H, CH₂CH₃), 1,38-1,59 (m, 4H, CH₂), 1,87-2,07 (m, 2H, CH₂), 2,10 (s, 3H, Ar-CH₃), 2,27-2,39 (m, 2H, CH₂CH₃), 3,11-3,16 (m, 1H, CHOCH₃), 3,26 (s, 3H, OCH₃), 6,96-6,98 (d, 1H, Ar-H), 7,08-7,10 (d, 1H, Ar-H), 7,21-7,30 (m, 4H, Ar-H), 8,07 (a, 1H, NH) ppm.

*² RMN de ¹H (400 MHz, d₆-DMSO): δ= 0,80 (t, 3H, CH₂CH₃), 1,22-1,32 (m, 2H, CH₂), 2,10 (s, 3H, Ar-CH₃), 3,65-3,73 (m, 2H, OCH₂), 3,84-3,87 (m, 2H, OCH₂), 6,97-6,99 (d, 1H, Ar-H), 7,09-7,11 (d, 1H, Ar-H), 7,22-7,31 (m, 4H, Ar-H), 8,36 (a, 1H, NH) ppm.

*³ RMN de ¹H (400 MHz, d₆-DMSO): δ= 1,28-1,31 (m, 2H, CH₂), 2,09 (s, 3H, Ar-CH₃), 3,68-3,71 (m, 1H, OCH₂), 3,84-3,87 (m, 3H, OCH₂), 7,21-7,29 (m, 4H, Ar-H), 7,41-7,44 (m, 2H, Ar-H), 8,28 (a, 1H, NH) ppm.

*⁴ RMN de ¹H (600 MHz, d₆-DMSO): δ= 0,79 (t, 3H, CH₂CH₃), 1,38-1,47 (dm, 2H), 1,51-1,55 (cm, 2H), 1,88-2,00 (2m, 4H), 2,10 (s, 3H, Ar-CH₃), 2,26-2,31, 2,35-2,38 (2m, 2H, CH₂CH₃), 3,12-3,16 (m, 1H, CHOCH₃), 3,26 (s, 3H, OCH₃), 6,98-6,99 (d, 1H, ArH), 7,11-7,12 (d, 1H, ArH), 7,26-7,29 (m, 2H, ArH), 7,47-7,50 (m, 2H, ArH), 8,17 (a, 1H, NH), 10,75 (s, 1H, OH) ppm.

*⁵ RMN de ¹H (400 MHz, d₆-DMSO): δ= 0,79 (t, 3H, CH₂CH₃), 1,22-1,32 (m, 2H), 2,07-2,17 (m, 2H), 2,27-2,40 (m, 2H, CH₂CH₃), 3,66-3,73 (m, 2H, O-CH₂), 3,85-3,88 (m, 2H, O-CH₂), 6,98-7,00 (d, 1H, ArH), 7,11-7,13 (d, 1H, ArH), 7,27-7,29 (m, 2H, ArH), 7,47-7,49 (m, 2H, ArH), 8,36 (a, 1H, NH), 10,84 (s, 1H, OH) ppm.

*⁶ RMN de ¹H (600 MHz, CD₃CN): δ= 0,81 (t, 3H, CH₂CH₃), 1,10 (t, 3H, CH₂CH₃), 1,41-1,45 (m, 2H), 1,55-1,62 (m, 2H), 2,08-2,12 (m, 2H), 2,32-2,35, 2,38-2,42 (2m, 2H, Ar-CH₂CH₃), 2,48 (q, 2H, ArCH₂CH₃), 3,21 (cm, 1H, CHOCH₃), 3,32 (s, 3H, OCH₃), 5,45 (a, 1H, NH), 7,08-7,09 (d, 1H, ArH), 7,14-7,17 (m, 3H, ArH), 7,30-7,32 (m, 2H, ArH), 7,85-8,35 (a, 1H, OH) ppm.

*⁷ RMN de ¹H (400 MHz, d₆-DMSO): δ= 0,79 (t, 3H, CH₂CH₃), 1,06 (t, 3H, CH₂CH₃), 1,38-1,48 (cm, 2H), 1,51-1,58 (m, 2H), 1,87-1,99 (m, 4H), 2,26-2,39 (m, 2H, CH₂CH₃), 2,40-2,46 (q, 2H, CH₂CH₃), 3,11-3,16 (cm, 1H, CHOCH₃), 3,27 (s, 3H, OCH₃), 7,01-7,03 (d, 1H, ArH), 7,11-7,13 (d, 1H, ArH), 7,28-7,30 (m, 2H, ArH), 7,47-7,49 (m, 2H, ArH), 8,12 (a, 1H, NH), 10,67 (s, 1H, OH) ppm.

*⁸ RMN de ¹H (400 MHz, d₆-DMSO): δ= 0,79 (t, 3H, CH₂CH₃), 1,07 (t, 3H, CH₂CH₃), 1,22-1,30 (cm, 2H), 2,08-2,17 (m, 2H), 2,27-2,38 (m, 2H, CH₂CH₃), 2,41-2,46 (q, 2H, CH₂CH₃), 3,66-3,73 (m, 2H, OCH₂), 3,84-3,89 (m, 2H, OCH₂), 7,02-7,04 (d, 1H, ArH), 7,11-7,13 (d, 1H, ArH), 7,22-7,32 (m, 4H), 8,38 (a, 1H, NH), 10,81 (s, 1H, OH) ppm.

*⁹ RMN de ¹H (400 MHz, d₆-DMSO): δ= 1,06 (t, 3H, CH₂CH₃), 1,43-1,46 (dm, 2H), 1,48-1,58 (m, 2H), 1,88-1,96 (m, 4H), 1,97 (s, 3H, ArCH₃), 2,45 (q, 2H, ArCH₂CH₃), 3,12-3,17 (cm, 1H, CHOCH₃), 3,27 (s, 3H, OCH₃), 7,07-7,09 (d, 1H, ArH), 7,12-7,14 (d, 1H, ArH), 7,29-7,32 (m, 2H, ArH), 7,47-4,49 (m, 2H, ArH), 8,10 (a, 1H, NH), 10,65 (s, 1H, OH) ppm.

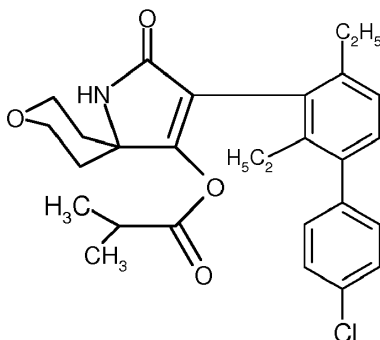
*¹⁰ RMN de ¹H (400 MHz, d₆-DMSO): δ= 0,79 (t, 3H, CH₂CH₃), 1,10 (t, 3H, CH₂CH₃), 1,41-1,44 (m a, 2H), 2,10 (s, 3H, ArCH₃), 2,14-2,16 (m a, 2H), 2,26-2,37 (m, 2H, CH₂CH₃), 2,72 (cm, 2H), 3,64-3,69 (q, 2H, OCH₂CH₃), 7,08-7,10 (d, 1H, ArH), 7,13-7,15 (d, 1H, ArH), 7,26-7,32 (m, 2H, ArH), 7,46-7,50 (m, 2H, ArH), 8,22 (a, 1H, NH), 10,79 (a, 1H, OH) ppm.

*¹¹ RMN de ¹H (400 MHz, d₆-DMSO): δ= 0,79 (t, 3H, CH₂CH₃), 1,06 (t, 3H, CH₂CH₃), 1,43-1,46 (m a, 2H), 2,10 (s, 3H, Ar-CH₃), 2,12-2,14 (m a, 2H), 2,26-2,40 (m, 2H, CH₂CH₃), 2,67-2,70 (cm, 2H), 3,27-3,29 (cm, 2H), 3,44 (s, 3H, OCH₃), 7,08-7,10 (d, 1H, ArH), 7,13-7,15 (d, 1H, ArH), 7,27-7,32 (m, 2H), 7,46-7,50 (m, 2H, ArH), 8,24 (a, 1H, NH), 10,79 (a, 1H, OH) ppm.

*¹² RMN de ¹H (400 MHz, d₆-DMSO): δ= 0,79 (t, 3H, CH₂CH₃), 1,11 (t, 3H, CH₂CH₃), 1,40-1,44 (m a, 2H), 2,15 (cm a, 2H), 2,26-2,38 (m, 2H, CH₂CH₃), 2,40-2,45 (q, 2H, CH₂CH₃), 2,66-2,70 (m a, 2H), 3,26-3,29 (cm, 2H), 3,44 (s, 3H, OCH₃), 7,02-7,04 (d, 1H, ArH), 7,12-7,14 (d, 1H, ArH), 7,27-7,30 (m, 2H, ArH), 7,46-7,49 (m, 2H, ArH), 8,24 (a, 1H, NH), 10,78 (a, 1H, OH) ppm.

*¹³ RMN de ¹H (400 MHz, d₆-DMSO): δ= 0,79, 1,06, 1,10 (3t, respectivamente 3H, CH₂CH₃), 1,37-1,44 (cm a, 2H), 2,16 (cm a, 2H), 2,26-2,38 (m, 2H, CH₂CH₃), 2,40-2,45 (q, 2H, CH₂CH₃), 2,67-2,77 (cm a, 2H), 3,21 (cm a, 2H), 3,64-3,69 (q a, 2H, OCH₂CH₃), 7,02-7,04 (d, 1H, ArH), 7,12-7,14 (d, 1H, ArH), 7,27-7,31 (m, 2H, ArH), 7,46-7,50 (m, 2H, ArH), 8,23 (a, 1H, NH), 10,78 (a, 1H, OH) ppm.

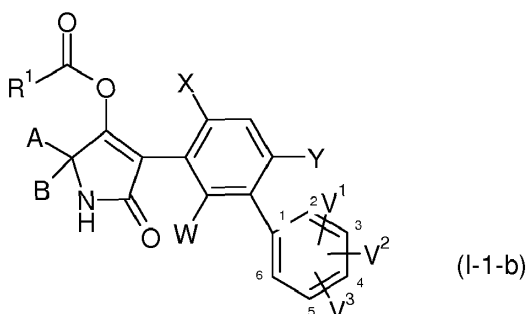
Ejemplo (I-1-b-1)



A 0,15 g (0,36 mmol) del compuesto de acuerdo con el Ejemplo (I-1-a-1) en 2 ml de cloruro de metileno se añaden 0,07 ml (0,47 mmol) trietilamina. A temperatura ambiente se añaden gota a gota 0,04 ml (0,4 mmol) de 2-cloruro de ácido metilpropiónico en 2 ml de cloruro de metileno y se agita durante la noche. La mezcla de reacción se añade sobre 10 ml de agua, se separa la fase orgánica, se evapora a vacío y se purifica el residuo mediante cromatografía de fase inversa en el sistema de eluyente agua/acetronitrilo. Se obtienen 28 mg (\approx 15 % del teórico).

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ = 1,00 (dd, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3,63 (m, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2$), 4,04 (m, 2H, OCH_2), 7,08 (d, 2H, Ar-H), 7,18 (m, 2H, Ar-H), 7,33 (d, 2H, Ar-H) ppm.

- 10 En analogía al Ejemplo (I-1-b-1) y de acuerdo con los datos generales para la preparación se obtienen los siguientes compuestos de fórmula (I-1-b)



N.º de Ej.	W	X	Y	V ¹	V ²	V ³	A	B	R ¹	P.f. °C	Isómero
I-1-b-2	C ₂ H ₅	CH ₃	H	4-F	H	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		i-C ₃ H ₇	*1	β
I-1-b-3	CH ₃	C ₂ H ₅	H	4-F	H	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		i-C ₃ H ₇	*2	β
I-1-b-4	CH ₃	C ₂ H ₅	H	4-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		i-C ₃ H ₇	93 *3	β

I-1-b-2

*1 RMN de ^1H (600 MHz, CDCl_3): δ = 0,86 (t, 3H, CH_2CH_3), 0,97, 1,02 (2d, respectivamente 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,39-1,41 (m, 2H), 1,73-1,82 (m, 3H), 1,89-1,92 (m, 1H), 2,20-2,24 (m, 2H), 2,29 (s, 3H, ArCH₃), 2,37-2,45 (m, 2H, CH_2CH_3), 2,57 (sep, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3,23 (cm, 1H, CHOCH_3), 3,40 (s, 3H, OCH₃), 6,42 (a, 1H, NH), 7,00-7,09 (m, 4H, ArH), 7,15-7,18 (m, 2H, ArH) ppm.

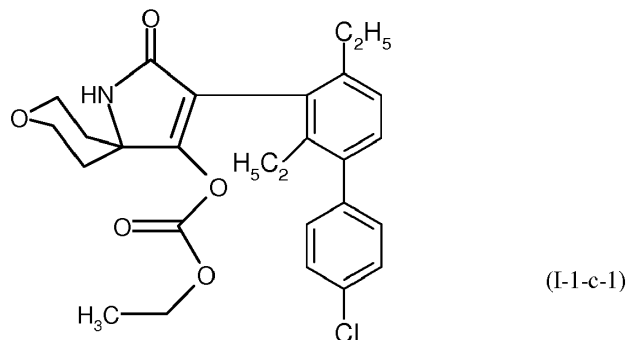
I-1-b-3

*2 RMN de ^1H (400 MHz, d_6 -DMSO): δ = 0,96, 1,01 (2d, respectivamente 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,19 (t, 3H, CH_2CH_3), 1,37-1,42 (m, 2H), 1,80-1,82 (m, 3H), 1,87-1,90 (m, 1H), 2,08 (s, 3H, ArCH₃), 2,21-2,28 (cm, 2H), 2,49-2,60 (m, 3H, CH_2CH_3 , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3,23 (cm, 1H, CHOCH_3), 3,40 (s, 3H, OCH₃), 6,42 (a, 1H, NH), 7,05-7,08 (m, 2H, ArH), 7,11 (s, 2H, ArH), 7,20-7,22 (m, 2H, ArH) ppm.

I-1-b-4

*2 RMN de ^1H (400 MHz, d_6 -DMSO): δ = 0,87, 0,92 (2d, respectivamente 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,09 (t, 3H, CH_2CH_3), 1,52-1,59 (m, 4H), 1,73-1,84 (m, 2H), 1,97-2,00 (m + s, 2H+3H), 2,43-2,52 (m, 2H, CH_2CH_3), 2,60 (cm, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3,18 (cm, 1H, CHOCH_3), 3,26 (s, 3H, OCH₃), 7,10-7,15 (m, 2H, ArH), 7,22 - 7,26 (m, 2H, ArH), 7,48-7,51 (m, 2H, ArH), 8,96 (a, 1H, NH) ppm.

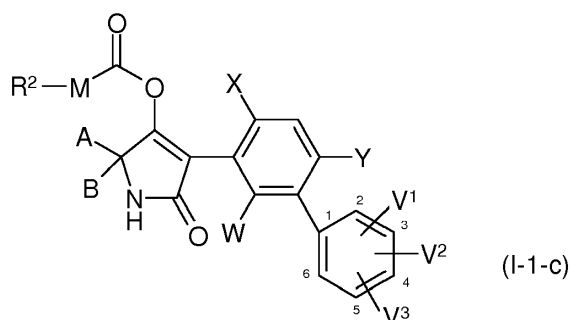
Ejemplo (I-1-c-1)



A 0,15 g (0,36 mmol) del compuesto de acuerdo con el Ejemplo (I-1-a-1) en 2 ml de diclorometano se añaden 0,07 ml (0,47 mmol) de trietilamina. A temperatura ambiente se añaden gota a gota 0,04 ml (0,4 mmol) de éster etílico de ácido clorofórmico en 2 ml de diclorometano y se agita posteriormente durante 2 h a temperatura ambiente. Después de finalizar la reacción (HPLC) se añade la mezcla de reacción sobre 10 ml de agua, se separa la fase orgánica, se evapora a vacío y se purifica el residuo mediante cromatografía de fase inversa en el sistema de eluyente agua/acetonitrilo. Se obtienen 0,142 g (\pm 76 % del teórico).

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ = 3,63 (m, 2H, O-CH_2), 4,08 (m, 4H, OCH_2 , $\text{O-CH}_2\text{CH}_3$), 7,12 (d, 2H, Ar-H), 7,19 (m, 2H, Ar-H), 7,37 (d, 2H, Ar-H) ppm.

En analogía al Ejemplo (I-1-c-1) y de acuerdo con los datos generales para la preparación se obtienen los siguientes compuestos de fórmula (I-1-c-1)



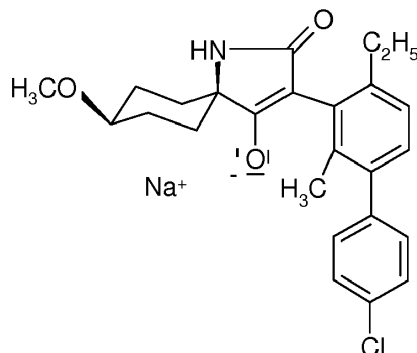
N.º de Ej.	W	X	Y	V ¹	V ²	V ³	A	B	M	R ²	P.f. °C	Isómero
I-1-c-2	CH ₃	C ₂ H ₅	H	4-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	O	C ₂ H ₅	91 ^{*1}	β	
I-1-c-3	CH ₃	C ₂ H ₅	H	4-F	H	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	O	C ₂ H ₅	80 ^{*2}	β	

I-1-c-2

^{*1} RMN de ^1H (400 MHz, d_6 -DMSO): δ = 0,98, 1,09 (2t, respectivamente 3H, CH_2CH_3), 1,53-1,56 (m, 4H), 1,78-1,88 (m, 2H), 1,98-2,03 (m+s, 2H+3H), 2,42-2,48 (m, 2H, CH_2CH_3), 3,17-3,22 (cm, 1H, CHOCH_3), 3,26 (s, 3H, OCH_3), 4,00 (q, 2H, OCH_2CH_3), 7,12-7,18 (m, 2H, ArH), 7,25-7,28 (m, 2H, ArH), 7,48-7,51 (m, 2H, ArH), 9,02 (a, 1H, NH) ppm.

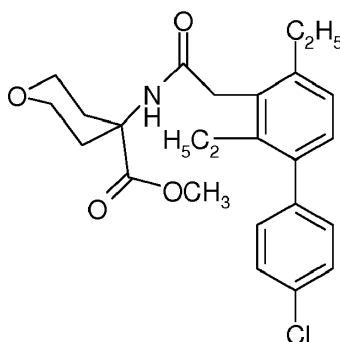
I-1-c-3

^{*2} RMN de ^1H (400 MHz, d_6 -DMSO): δ = 0,76, 0,98, 1,00, 1,09 (4t, 6H, CH_2CH_3), 1,52-1,60 (m, 4H), 1,79-1,89 (m, 2H), 1,99-2,02, 2,16 (m+2s, 2H+3H), 2,32-2,35, 2,43-2,48 (2m, 2H, CH_2CH_3), 3,18-3,20 (cm, 1H, CHOCH_3), 3,26 (s, 3H, OCH_3), 3,97-4,05 (m, 2H, OCH_2CH_3), 7,01-7,03, 7,10-7,12 (m, 1H, ArH), 7,14-7,15 (d, 2H, ArH), 7,24-7,28 (m, 4H, ArH), 9,02 (a, 1H, NH) ppm.

Ejemplo (I-1-f-1)

Se diluyó 1 ml en hidróxido de sodio con 4 ml de agua y a continuación se introdujeron 426 mg (1 mmol) del compuesto (I-1-a-21) en porciones. Se agita durante 30 min a temperatura ambiente posteriormente y se concentra hasta sequedad. Se obtienen 484 mg (= 99 % del teórico).

5 RMN de ^1H (400 MHz, d_6 -DMSO): δ = 1,03 (t, 3H, CH_2CH_3), 1,25-1,30 (m, 2H), 1,37-1,41 (m, 2H), 1,67-1,74 (m, 2H), 1,89-1,99 (dm, 2H), 1,99 (s, 3H, Ar- CH_3), 2,52-2,59 (m, 2H, CH_2CH_3), 3,04-3,09 (m, 1H, CH-OCH_3), 3,24 (s, 3H, OCH_3), 5,75 (a, 1H, NH), 6,83-6,84 (d, 1H, ArH), 6,93-6,95 (d, 1H, ArH), 7,24-7,27 (m, 2H, ArH), 7,42-7,45 (m, 2H, ArH) ppm.

10 Ejemplo II-1

Bajo argón se disponen 2,35 g de clorhidrato de éster metílico del ácido 4-amino-tetrahidropiran-4-carboxílico (12 mmol) y 50 ml de tetrahydrofurano anhidro.

A 20°C se añaden gota a gota 3 ml (22 mmol) de trietilamina.

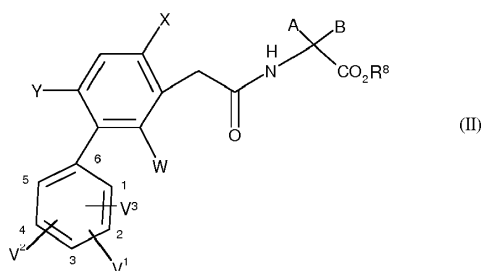
15 Se agita durante 5 minutos posteriormente y se mezcla a 20°C con 4,2 g de ácido 2,6-dietil-5-(4-clorofenil)-fenilacético (10 mmol). Después de 15 minutos se añaden gota a gota 2,3 ml de trietilamina (16,5 mmol) e inmediatamente después 0,58 ml de oxicluro de fósforo (6,2 mmol), la solución debe hervir moderadamente. Se agita posteriormente durante 30 minutos bajo reflujo.

20 Después del control por cromatografía de capa fina se elimina por rotavapor el disolvente y se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice (n-hexano: éster etílico de ácido acético = 2:1)

Rendimiento: 2,39 g (50% del teórico),

RMN de ^1H (400 MHz, d_6 -DMSO): δ = 0,88 (t, 3H, CH_2CH_3), 1,16 (t, 3H, CH_2CH_3), 1,83-1,96 (m, 4H, CH_2), 2,57-2,62 (q, 2H, Ar- CH_2CH_3), 3,54 (s, 3H, OCH_3), 3,57-3,63 (m, 2H, OCH_2), 3,70 (s, 2H, CH_2CO), 6,92-6,94 (d, 1H, Ar-H), 7,06-7,08 (d, 1H, Ar-H), 7,25-7,30 (m, 2H, Ar-H), 7,45-7,48 (m, 2H, ArH), 8,50 (s, 1H, NH) ppm.

25 En analogía al Ejemplo (II-1) y de acuerdo con los datos generales para la preparación se obtienen los siguientes compuestos de fórmula (II):



N.º de Ej.	W	X	Y	V ¹	V ²	V ³	A	B	R ⁸	P.f. °C	Isómero
II-2	Cl	Cl	H	4-CF ₃	H	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	CH ₃	187	β
II-3	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	4-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	CH ₃	CH ₃	64	-
II-4	CH ₃	C ₂ H ₅	H	4-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	CH ₃	CH ₃	* ¹	-
II-5	CH ₃	C ₂ H ₅	H	4-F	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	CH ₃	CH ₃	144-145	-
II-6	CH ₃	C ₂ H ₅	H	4-F	H	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	CH ₃	* ²	β
II-7	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	4-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	CH ₃	137-138	β
II-8	CH ₃	Cl	H	4-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	CH ₃	CH ₃	* ³	-
II-9	CH ₃	Cl	H	4-F	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	CH ₃	CH ₃	247	-
II-10	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	4-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	CH ₃	CH ₃	175	-
II-11	CH ₃	C ₂ H ₅	H	4-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	CH ₃	60-61	β
II-12	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	4-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	CH ₃	149	β
II-13	C ₂ H ₅	CH ₃	H	4-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	CH ₃	CH ₃	* ⁴	-
II-14	C ₂ H ₅	CH ₃	H	4-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	CH ₃	180	β
II-15	Cl	CH ₃	H	4-F	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	CH ₃	CH ₃	159	-
II-16	Cl	CH ₃	H	4-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	CH ₃	CH ₃	* ⁵	-
II-17	CH ₃	Cl	H	4-F	H	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	CH ₃	182	β
II-18	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	4-F	H	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	CH ₃	131	β
II-19	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	4-F	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	CH ₃	CH ₃	* ⁶	-
II-20	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	4-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -NOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	CH ₃	172	-
II-21	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	4-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -NOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	CH ₃	166	-
II-22	CH ₃	C ₂ H ₅	H	4-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -NOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	CH ₃	desc.	-
II-23	CH ₃	C ₂ H ₅	H	4-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -NOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	CH ₃	131	-

*¹ RMN de ¹H (400 MHz, d₆-DMSO): δ= (t, 3H), 1,17-1,9, 1,16 (t+m, 5H), 1,83-1,96 (m, 4H), 2,47, 2,59 (2q, respectivamente 2H), 3,54 (s, 3H), 3,57-3,63 (m, 2H), 1,67-3,72 (m, 2H), 3,70 (s, 2H), 6,92-6,94 (d, 1H), 7,04-7,06 (d, 1H), 7,21-7,29 (m, 4H), 8,48 (s, a, 1H) ppm.

*² RMN de ¹H (400 MHz, d₆-DMSO): δ= 1,15 (t, 3H, CH₂CH₃), 2,09 (s, 3H, Ar-CH₃), 2,60-2,65 (q, 2H, Ar-CH₂CH₃), 3,13-3,18 (m, 1H, CHOCH₃), 3,23 (s, 3H, OCH₃), 3,51 (s, 2H, CO₂CH₃), 3,67 (s, 2H, CH₂CO), 8,21 (s, 1H, NH) ppm.

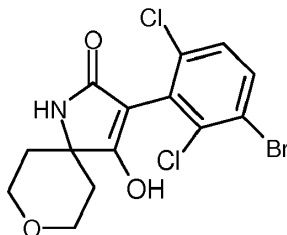
*³ RMN de ¹H (600 MHz, d₆-DMSO): δ= 1,85-1,94 (m, 4H, CH₂), 2,14 (m, 3H, Ar-CH₃), 3,55 (s, 3H, CO₂CH₃), 3,58-3,62 (m, 2H, OCH₂), 3,68-3,71 (m, 2H, OCH₂), 3,86 (s, 2H, CH₂CO), 7,10-7,11 (d, 1H, Ar-H), 7,29-7,31 (m, 2H, Ar-H), 7,33-7,35 (d, 1H, Ar-H), 7,50-7,52 (m, 2H, ArH), 8,62 (s, 1H, NH) ppm.

*⁴ RMN de ¹H (400 MHz, d₆-DMSO): δ= 0,9 (t, 3H, CH₂CH₃), 1,85-1,99 (m, 4H, CH₂), 2,26 (s, 3H, Ar-CH₃), 3,56 (s, 3H, CO₂CH₃), 3,68 (s, 2H, CH₂CO), 6,87-6,88 (d, 1H, ArH), 6,98-7,08 (m, 1H, Ar-H), 7,22-7,27 (m, 2H, Ar-H), 7,43-7,46 (m, 2H, Ar-H), 8,24 (s, 1H, NH) ppm.

*⁵ RMN de ¹H (600 MHz, d₆-DMSO): δ= 1,85-1,93 (m, 4H, CH₂), 2,32 (s, 3H, Ar-CH₃), 3,56 (s, 3H, CO₂CH₃), 3,57-3,62 (m, 2H, OCH₂), 3,68-3,71 (m, 2H, OCH₂), 3,85 (s, 2H, COCH₂), 7,16-7,17 (d, 1H, Ar-H), 7,22-7,24 (d, 1H, Ar-H), 7,37-7,39 (m, 2H, Ar-H), 7,50-7,52 (m, 2H, Ar-H), 8,60 (s, 1H, NH) ppm.

*⁶ RMN de ¹H (400 MHz, d₆-DMSO): δ= 0,88 (t, 3H), 1,17-1,19, 1,16 (t+m, 5H), 1,83-1,96 (m, 4H), 2,47, 2,59 (2q, respectivamente 2H), 3,54 (s, 3H), 3,57-3,63 (m, 2H), 3,67-3,72 (m, 2H), 3,70 (s, 2H), 6,92-6,94 (d, 1H), 7,04-7,06 (d, 1H), 7,21-7,29 (m, 4H), 8,48 (s a, 1H) ppm.

Ejemplo (I-1'-a-1)



ES 2 700 996 T3

Se disponen 1,80 g (3,69 mmol) del compuesto de acuerdo con el Ejemplo (III-1) en 6 ml de dimetilformamida, a 10°C se añaden gota a gota 5,54 ml (5,54 mmol) de una solución de t-butilato de potasio 1 M en tetrahidrofurano y se agita durante 16 h a temperatura ambiente. Para el tratamiento se trata en rotavapor, se distribuye entre agua y metil-t-butil éter, se acidifica la fase acuosa con ácido clorhídrico, se extrae el producto con diclorometano, se seca y se concentra. Se obtienen 750 mg de producto bruto.

5

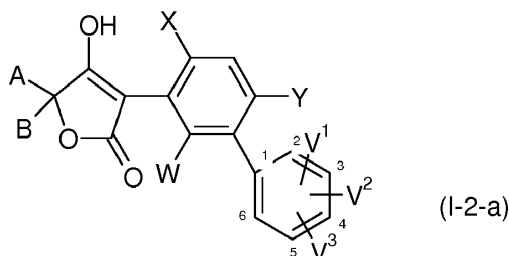
Para el tratamiento adicional se separa el producto bruto a través de HPLC preparativa (gel de sílice RP-18, acetonitrilo/agua/ácido fórmico).

Se obtienen a este respecto 86 mg (11 % del teórico) del isómero cis y 128 mg (16 % del teórico) del isómero trans:

10 (I-2-a-1) isómero cis
RMN de ^1H (d_6 -DMSO): 0,8 (t, 3H), 1,09 (t, 3H), 1,49 (m, 2H), 1,65 (m, 2H), 2,05 (m, 4H), 2,30 (m, 2H), 2,42 (m, 2H), 3,20 (s, 3H), 3,22 (m, 1H), 7,09 (m, 1H), 7,18 (m, 1H), 7,30 (m, 2H), 7,49 (m, 2H) ppm.

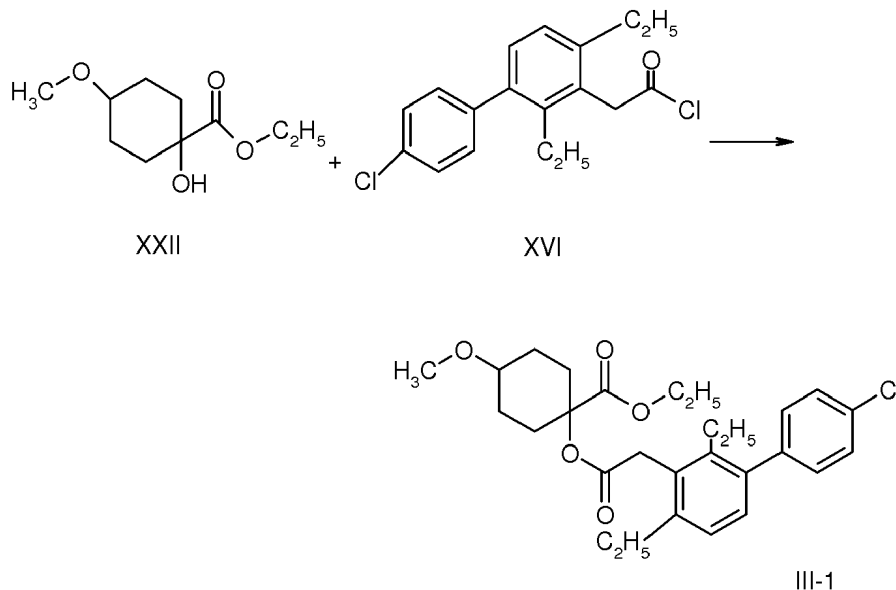
(I-2-a-2) isómero trans
RMN de ^1H (d_6 -DMSO): 0,8 (t, 3H), 1,10 (t, 3H), 1,39 (m, 2H), 1,72 (m, 2H), 1,98 (m, 2H), 2,19 (m, 2H), 2,32 (m, 2H), 2,42 (m, 2H), 3,23 (s, 3H), 3,55 (m, 1H), 7,09 (m, 1H), 7,18 (m, 1H), 7,29 (m, 2H), 7,49 (m, 2H)

15 En analogía al Ejemplo (I-2-a-1) y (I-2-a-2) y de acuerdo con los datos generales para la preparación se obtienen los siguientes compuestos de fórmula (I-2-a):

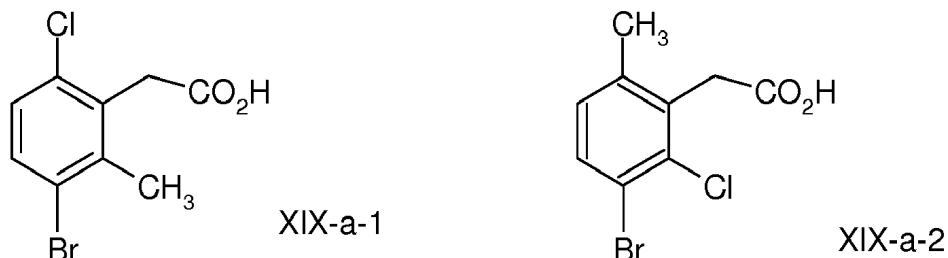


N.º de Ej.	W	X	Y	V ¹	V ²	V ³	A	B	Análítica	Isómero
I-2-a-3	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	4-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		*1	-
I-2-a-4	CH ₃	C ₂ H ₅	H	4-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -C(-O-(CH ₂) ₃ -)-(CH ₂) ₂		*2	trans
I-2-a-5	CH ₃	C ₂ H ₅	H	4-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		*3	trans
I-2-a-6	CH ₃	C ₂ H ₅	H	4-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		*4	cis
I-2-a-7	CH ₃	C ₂ H ₅	H	4-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		*5	-
I-2-a-8	CH ₃	C ₂ H ₅	H	4-Cl	H	H	-(CH ₂) ₂ -C(-O-(CH ₂) ₃ -)-(CH ₂) ₂		*6	cis

*¹ RMN de ^1H (400 MHz, d_6 -DMSO): δ = 0,80 (t, 3H), 1,09 (t, 3H), 1,5 (m, 2H), 2,12-2,52 (m, 6H), 3,62 (m, 2H), 3,95 (m, 2H), 7,08 (m, 1H), 7,15 (m, 1H), 7,30 (m, 2H), 7,50 (m, 2H) ppm.
*² RMN de ^1H (400 MHz, d_6 -DMSO): δ = 1,08 (t, 3H), 1,45 (m, 2H), 1,60-2,10 (m, 12H), 1,97 (s, 3H), 3,75 (m, 2H), 7,15 (m, 2H), 7,30 (m, 2H) 7,48 (m, 2H) ppm.
*³ RMN de ^1H (400 MHz, d_6 -DMSO): δ = 1,08 (t, 3H), 1,40 (m, 2H), 1,54 (m, 2H), 1,90-2,20 (m, 6H), 1,99 (s, 3H), 3,28 (s, 3H), 3,55 (m, 1H), 7,15 (m, 2H), 7,30 (m, 2H), 7,49 (m, 2H) ppm.
*⁴ RMN de ^1H (400 MHz, d_6 -DMSO): δ = 1,08 (t, 3H), 1,45 (m, 2H), 1,55 (m, 2H), 1,90-2,10 (m, 6H), 2,00 (s, 3H), 3,25 (m, 1H), 3,30 (s, 3H), 7,15 (m, 2H), 7,30 (m, 2H), 7,48 (m, 2H) ppm.
*⁵ RMN de ^1H (400 MHz, d_6 -DMSO): δ = 1,09 (t, 3H), 1,52 (m, 2H), 2,00 (s, 3H), 2,19 (m, 4H), 3,65 (m, 2H), 3,95 (m, 2H), 7,18 (m, 2H), 7,32 (m, 2H), 7,50 (m, 2H) ppm.
*⁶ RMN de ^1H (400 MHz, d_6 -DMSO): δ = 1,09 (t, 3H), 1,60-2,10 (m, 12H), 1,95 (s, 3H), 3,75 (m, 2H), 7,15 (m, 2H), 7,30 (m, 2H), 7,48 (m, 2H) ppm.

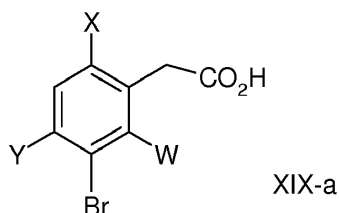
Ejemplo (III-1)

- 5 Se hierven 0,94 g (466 mmol) de éster etílico de ácido 1-hidroxi-4-metoxi-ciclohexanocarboxílico y 1,50 g (4,66 mmol) de cloruro de ácido (4'-cloro-2,6-dimetilbifenil-3-il)acético en 30 ml de tolueno durante 16 h a reflujo. Para el tratamiento se trata en rotavapor, se distribuye el residuo entre hidróxido de sodio diluido y metil-t-butil éter, se seca la fase orgánica y se trata en rotavapor. Rendimiento: 1,8 g de producto bruto, que se emplea directamente de manera adicional en la etapa siguiente para la preparación de los compuestos (I-2-a-1) y (I-2-a-2).

Ejemplo XIX-a-1 y XIX-a-2

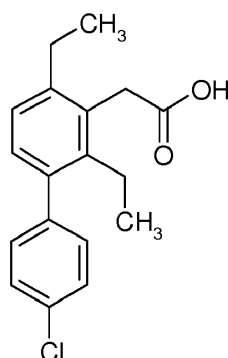
- 10 Se disponen 9,93 g (50 mmol) de éster metílico de ácido 2-cloro-6-metil-fenilacético en 100 ml de ácido acético glacial. A 45°C se añaden gota a gota 10,38 g (65 mmol) de bromo en 30 ml de ácido acético glacial en aproximadamente 40 min y se agitó posteriormente durante la noche a 45°C. Después de evaporarse el ácido acético glacial a vacío se lava el residuo con solución saturada de cloruro de sodio y diclorometano, se extrae, se seca y se evapora a vacío. El residuo se purifica mediante cromatografía en columna ultrarrápida sobre gel de sílice con éster etílico de ácido acético. Se disuelven 11,4 g de la mezcla de isómeros obtenida en 55 ml de etanol y a continuación se añaden gota a gota 35 ml de hidróxido de sodio 2 N. Se agita durante 2 h a 50°C, se evapora el etanol, se diluye con aproximadamente 100 ml de agua, se acidifica con ácido clorhídrico concentrado y se succiona. Se obtiene
- 15 Rendimiento: 8,79 g (74 % del teórico) de los ácidos isoméricos en una relación de aproximadamente 2,5:1.
- 20 XIX-a-1: RMN de ^1H (400 MHz, d_6 -DMSO): δ = 2,38 (s, 3H, Ar-CH₃), 3,87 (s, 2H, $\underline{\text{CH}_2\text{CO}}$), 7,23-7,25 (d, 1H, ArH), 7,51-7,53 (d, 1H, Ar-H) ppm.
- XIX-a-2: RMN de ^1H (400 MHz, d_6 -DMSO): δ = 2,27 (s, 3H, Ar-CH₃), 3,83 (s, 2H, $\underline{\text{CH}_2\text{CO}}$), 7,11-7,13 (d, 1H, ArH), 7,53-7,55 (d, 1H, Ar-H) ppm.

En analogía al Ejemplo (XIX-a-1) y (XIX-a-2) se obtienen los siguientes Ejemplos de fórmula (XIX-a)



N.º de Ej.	W	X	Y	RMN de ¹ H 400 MHz, d ₆ -DMSO
XIX-a-3	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	δ = 1,08, 1,12 (2t, respectivamente 3H, CH ₂ -CH ₃), 2,54-2,60 (q, 2H, CH ₂ CH ₃), 2,76-2,81 (q, 2H, CH ₂ CH ₃), 3,70 (s, 2H, CH ₂ CO), 6,98, 7,41 (2d, respectivamente 1H, Ar-H) ppm.

Ejemplo XIX-1



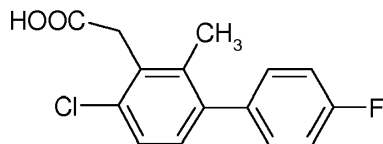
- 5 En 420 ml de etilenglicoldimetil éter se disponen 27 g (60 mmol) del compuesto de acuerdo con el Ejemplo XIX-a-3 a temperatura ambiente bajo atmósfera de gas protector. Se añaden gota a gota 126 ml de solución de hidróxido de sodio 1 M y entonces se dosifica a temperatura ambiente 0,3 g (0,427 mmol) de cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio (II) y después se dosifican 11,728 g (75 mmol) de ácido 4-clorofenilborónico asimismo a temperatura ambiente.

10 La mezcla de reacción se agita durante la noche bajo reflujo. A continuación se extrae con agua y éster etílico de ácido acético y la fase orgánica se lava con solución saturada de cloruro de amonio, agua y salmuera, se seca y se separa por destilación el disolvente. Se recristaliza con éter de MTB/n-hexano.

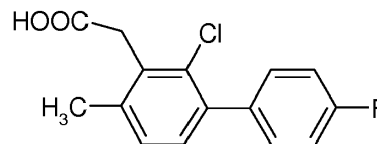
Se obtienen 16,3 g (89,7 % del teórico).

- 15 RMN de ¹H (400 MHz, d₆-DMSO): δ= 0,88 (t, 3H, CH₂CH₃), 1,17 (t, 3H, CH₂CH₃), 2,56-2,67 (m, 4H, CH₂CH₃), 3,71 (s, 2H, CH₂CO), 6,96-6,98 (d, 1H, Ar-H), 7,11-7,13 (d, 1H, ArH), 7,26-7,30 (m, 2H, Ar-H), 7,45-7,49 (m, 2H, ArH) ppm.

Ejemplo XIX-2 y XIX-3



XIX-2



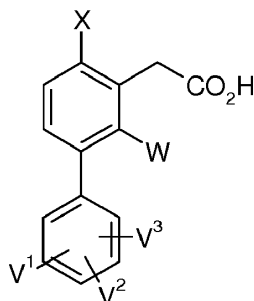
XIX-3

- 20 En 60 ml de etilenglicoldimetil éter se disponen 4,3 (15 mmol) de la mezcla de isómeros de los compuestos (XIX-a-3) y (XIX-a-4) a temperatura ambiente. Entonces se añaden gota a gota 105 ml de solución de hidróxido de sodio 2 N, a temperatura ambiente 0,0749 g (0,105 mmol) de cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio (II) y después se dosificaron 2,938 g (21 mmol) de ácido 4-fluorofenilborónico a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agita durante la noche bajo reflujo. Se extrae con agua y éster acético, se extrae la solución orgánica con solución saturada de cloruro de amonio, se lava con agua y salmuera, se seca y se trata en rotavapor. El residuo se tritura con acetonitrilo y se succiona. Se obtienen 2,278 g de 2 isómeros al 94,06 % (≅ 51 % del teórico), en la relación de aproximadamente 1:6. La separación de los isómeros se realiza mediante HPLC en una fase RP con agua/metanol.

XIX-2: RMN de ¹H (400 MHz, d₆-DMSO): δ= 2,15 (s, 3H, ArCH₃), 3,86 (s, 2H, COCH₂), 7,13-7,14 (d, 1H, Ar-H), 7,27-7,37 (m, 5H, ArH) ppm.

XIX-3: RMN de ^1H (400 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$): $\delta = 2,33$ (s, 3H, ArCH_3), 3,84 (s, 2H, CH_2CO), 7,18-7,20 (d, 1H, Ar-H), 7,25-7,48 (m, 5H, ArH) ppm.

En analogía al Ejemplo (XIX-1), (XIX-2) y (XIX-3) se obtienen los siguientes compuestos de fórmula (XIX):



N.º de Ej.	W	X	Y	V ¹	V ²	V ³	RMN de ^1H (400 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$) δ : en ppm
XIX-5	C ₂ H ₅	CH ₃	H	4-F	H	H	* ¹
XIX-6	CH ₃	C ₂ H ₅	H	4-F	H	H	* ²
XIX-7	C ₂ H ₅	CH ₃	H	4-Cl	H	H	* ³
XIX-8	CH ₃	C ₂ H ₅	H	4-Cl	H	H	* ⁴
XIX-4	CH ₃	Cl	H	4-Cl	H	H	* ⁵

*¹ 0,88 (t, 3H, CH_2CH_3), 2,27 (s, 3H, ArCH_3), 3,69 (s, 2H, COCH_2), 6,90-6,92 (d, 1H, Ar-H), 7,05-7,07 (d, 1H, Ar-H), 7,21-7,29 (m, 4H, Ar-H) ppm.
 *² 1,16 (t, 3H, CH_2CH_3), 2,10 (s, 3H, ArCH_3), 3,70 (s, 2H, COCH_2), 7,02-7,04 (d, 2H, Ar-H), 7,09-7,11 (d, 1H, Ar-H), 7,22-7,31 (m, 4H, Ar-H) ppm.
 *³ 0,89 (t, 3H, CH_2CH_3), 2,27 (s, 3H, ArCH_3), 2,48-2,51 (q, 2H, CH_2CH_3), 3,69 (s, 2H, COCH_2), 6,91-6,92 (d, 1H, Ar-H), 7,07-7,08 (d, 1H, Ar-H), 7,26-7,28 (m, 2H, Ar-H), 7,46-7,48 (m, 2H, Ar-H) ppm
 *⁴ 1,17 (t, 3H, CH_2CH_3), 2,11 (s, 3H, ArCH_3), 2,63-2,68 (q, 2H, CH_2CH_3), 3,70 (s, 2H, COCH_2), 7,01-7,03 (d, 1H, Ar-H), 7,09-7,11 (d, 1H, Ar-H), 7,24-7,29 (m, 2H, Ar-H), 7,43-7,47 (m, 2H, Ar-H) ppm.
 *⁵ 2,14 (s, 3H, ArCH_3), 3,85 (s, 2H, CH_2CO), 7,12-7,14 (d, 2H, Ar-H), 7,30-7,32 (m, 2H, Ar-H), 7,36-7,38 (d, 1H, Ar-H), 7,50-7,52 (m, 2H, Ar-H) ppm.

5 Ejemplos de aplicación

Ejemplo 1

Ensayo con Phaedon (tratamiento de pulverización con PHAECO)

disolvente: 78,0 partes en peso de acetona
 1,5 partes en peso de dimetilformamida
 emulsionante: 0,5 partes en peso de éter de alquilarilpoliglicol

10 Para la preparación de una preparación de principios activos conveniente se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua que contiene emulsionante hasta la concentración deseada. Se pulverizan discos de hoja de col china (*Brassica pekinensis*) con una preparación de principio activo de la concentración deseada y después de secar se pueblan con larvas del escarabajo de la mostaza (*Phaedon cochleariae*).

Después de 7 días se determina la acción en %. A este respecto un 100 % significa que se eliminaron todas las larvas de escarabajo; un 0 % significa que no se eliminó ninguna larva de escarabajo.

15 En este ensayo, por ejemplo los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran una acción del 83 % a una cantidad de aplicación de 500 g/ha: I-1-a-4, I-1-a-9.

En este ensayo, por ejemplo los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran una acción del 100 % a una cantidad de aplicación de 500 g/ha: I-1-a-1, I-1-a-3, I-1-a-7, I-1-a-8, I-1-a-12, I-1-a-14, I-1-a-19, I-1-a-22, I-1-a-23, I-1-a-25, I-2-a-1, I-2-a-5, I-2-a-6, I-2-a-8.

Ejemplo 2**Ensayo de Spodoptera frugiperda (tratamiento de pulverización con SPODFR)**

disolvente:	78,0	partes en peso de acetona
	1,5	partes en peso de dimetilformamida
emulsionante:	0,5	partes en peso de éter de alquilarilpoliglicol

5 Para la preparación de una preparación de principios activos conveniente se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua que contiene emulsionante hasta la concentración deseada. Discos de hoja de maíz (*Zea mays*) se pulverizan con una preparación de principio activo de la concentración deseada y después de secar se pueblan con orugas del gusano cogollero (*Spodoptera frugiperda*).

Después de 7 días se determina la acción en %. A este respecto un 100 % significa que se eliminaron todas las orugas; un 0 % significa que no se eliminó ninguna oruga.

10 En este ensayo, por ejemplo los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran una acción del 80 % a una cantidad de aplicación de 500 g/ha: I-1-a-3.

En este ensayo, por ejemplo los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran una acción del 83 % a una cantidad de aplicación de 500 g/ha: I-1-a-11, I-1-a-15, I-1-b-1.

15 En este ensayo, por ejemplo los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran una acción del 100 % a una cantidad de aplicación de 500 g/ha: I-1-a-2, I-1-a-12, I-1-a-13, I-1-a-14, I-1-a-16, I-1-b-4, I-2-a-7.

Ejemplo 3**Ensayo de Myzus (tratamiento de pulverización con MYZUPE)**

disolvente:	78	partes en peso de acetona
	1,5	partes en peso de dimetilformamida
emulsionante:	0,5	partes en peso de éter de alquilarilpoliglicol

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

25 En este ensayo, por ejemplo los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran una acción del 90 % a una cantidad de aplicación de 500 g/ha: I-1-a-4, I-1-a-9, I-1-b-2, I-1-b-3, I-1-c-1, I-2-a-1, I-2-a-2, I-2-a-3, I-2-a-4, I-2-a-5.

30 En este ensayo, por ejemplo los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran una acción del 100 % a una cantidad de aplicación de 500 g/ha: I-1-a-1, I-1-a-2, I-1-a-3, 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-13, I-1-a-14, 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-25, I-1-b-4, I-1-c-2, I-1-c-3, I-2-a-6, I-2-a-7.

En este ensayo, por ejemplo los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran una acción del 90 % a una cantidad de aplicación de 100 g/ha: I-1-a-7.

Ejemplo 4**Ensayo de Tetranychus; resistente a OP (tratamiento de pulverización con TETRUR)**

disolvente:	78,0	partes en peso de acetona
	1,5	partes en peso de dimetilformamida
emulsionante:	0,5	partes en peso de éter de alquilarilpoliglicol

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

Después de 6 días se determina la acción en %. A este respecto un 100 % significa que se eliminaron todas las arañas rojas; un 0 % significa que no se eliminó ninguna araña roja.

En este ensayo, por ejemplo los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran una acción del 70 % a una cantidad de aplicación de 100 g/ha: I-1-a-9

- 5 En este ensayo, por ejemplo los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran una acción del 100 % a una cantidad de aplicación de 100 g/ha: I-1-a-4, I-1-a-6, I-1-a-10, I-1-a-11, I-1-a-12, I-1-a-13, I-1-a-17, I-1-a-18, I-1-a-20, I-1-a-21, I-1-a-24, I-1-a-25, I-1-b-3, I-1-c-2, I-2-a-1, I-2-a-3, I-2-a-6, I-2-a-7.

- 10 En este ensayo, por ejemplo los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran una acción del 90 % a una cantidad de aplicación de 100 g/ha: I-1-a-3, I-1-a-5, I-1-a-7, I-1-a-8, I-1-a-14, I-1-a-15, I-1-a-16, I-1-a-19, I-1-a-22, I-1-a-23, I-1-b-4, I-1-c-3, I-2-a-8.

En este ensayo, por ejemplo los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran una acción del 80 % a una cantidad de aplicación de 100 g/ha: I-1-a-1, I-1-b-1.

Ejemplo 5

Ensayo de *Meloidogyne incognita* (MELGIN)

disolvente:	78,0	partes en peso de acetona
	1,5	partes en peso de dimetilformamida
emulsionante:	0,5	partes en peso de éter de alquilarilpoliglicol

- 15 Para la preparación de una preparación de principios activos conveniente se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada. Los recipientes se rellenan con arena, solución de principio activo, suspensión de huevos/larvas de *Meloidogyne incognita* y semillas de lechuga. Las semillas de lechuga germinan y las plantas se desarrollan. Sobre las raíces, se forman agallas. Después de 14 días, se determina la acción nematocida en % por medio de la formación de agallas. A este respecto un 100 % significa que no se encontraron agallas; un 0 % significa que el número de agallas en las plantas tratadas corresponde al del control no tratado.
- 20

En este ensayo, por ejemplo los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran una acción de \geq 80 % a una cantidad de aplicación de 20 ppm: I-1-a-11

Ejemplo 6

- 25 **Ensayo de *Boophilus microplus* (inyección de BOOPMI)**

disolvente:	dimetilsulfóxido
-------------	------------------

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

- 30 Después de 7 días se determina la acción en %. A este respecto, un 100% significa que ninguna garrapata ha puesto huevos fértiles.

En este ensayo, por ejemplo los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran una acción del 80% a una cantidad de aplicación de 2 μ g / animal: I-1-a-3, I-1-a-10, I-1-a-13.

- 35 En este ensayo, por ejemplo los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran una acción del 90% a una cantidad de aplicación de 20 μ g / animal: I-1-a-6, I-1-a-11.

En este ensayo, por ejemplo los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran una acción del 95% a una cantidad de aplicación de 20 μ g / animal: I-1-a-2, I-1-a-12, I-1-a-14.

En este ensayo, por ejemplo los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran una acción del 100% a una cantidad de aplicación de 20 μ g / animal: I-1-a-9.

- 40 **Ejemplo 7**

Ensayo de *Lucilia cuprina* (LUCICU)

disolvente:	dimetilsulfóxido
-------------	------------------

5 Para la preparación de una preparación de principios activos conveniente se mezclan 10 mg de principio activo con 0,5 ml de dimetilsulfóxido y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada. Recipientes, que contienen carne de caballo, que se trató con la preparación de principio activo de la concentración deseada, se pueblan con aproximadamente 20 larvas de *Lucilia cuprina*. Después de 2 días se determina la destrucción en %. A este respecto un 100 % significa que se eliminaron todas las larvas; un 0 % significa que no se eliminó ninguna larva.

En este ensayo, por ejemplo los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran una acción del 90% a una cantidad de aplicación de 100 ppm: I-1-a-10, I-1-a-13.

10 En este ensayo, por ejemplo los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran una acción del 100% a una cantidad de aplicación de 100 ppm I-1-a-2, I-1-a-11, I-1-a-12, I-1-a-14, I-1-a-15.

Ejemplo 8

1. Acción herbicida en la preemergencia

15 Se colocan semillas de malas hierbas o plantas de cultivo monocotiledóneas o dicotiledóneas en macetas de fibra de madera en tierra arcillosa arenosa y se cubren con tierra. Los compuestos de ensayo formulados en forma de polvos humectables (WP) se aplican entonces como suspensión acuosa con una cantidad de aplicación de agua calculada de 600 l/ha con el uso de un 0,2% humectante en diferentes dosificaciones sobre la superficie de la tierra de cobertura.

20 Después del tratamiento, las macetas se colocan en el invernadero y se mantienen en buenas condiciones de crecimiento para las plantas de ensayo. La evaluación visual del daño a las plantas de ensayo se realiza después de un tiempo de ensayo de aproximadamente 3 semanas en comparación con los controles no tratados (acción herbicida en porcentaje: 100 % de acción = las plantas han muerto, 0 % de acción = como las plantas control). Los siguientes compuestos muestran, además de los compuestos mencionados anteriormente en la preemergencia con 320 g/ha de principio activo contra *Alopecurus myosuroides*, *Echinochloa crus-galli*, *Lolium multiflorum* y *Setaria viridis* una acción del 80 -100 %: I-1-a-3, I-1-a-4, I-1-a-7, I-1-a-11, I-1-a-14, I-1-a-16, I-1-a-18, I-1-a-19, I-1-a-21, I-1-a-22, I-1-a-25, I-1-b-3, I-1-b-4, I-1-c-1, I-1-c-2, I-1-c-3.

2. Acción herbicida en la postemergencia

30 Se colocan semillas de malas hierbas o plantas de cultivo monocotiledóneas o dicotiledóneas en macetas de fibra de madera en tierra arcillosa arenosa, se cubren con tierra y se cultivan en el invernadero en condiciones de crecimiento adecuadas. 2-3 semanas después de la siembra se tratan las plantas de ensayo en el estadio de una sola hoja. Los compuestos de prueba formulados como polvos de pulverización (WP) se pulverizan en distintas dosificaciones con una cantidad de aplicación de agua calculada de 600 l/ha con la adición de un 0,2% de humectante sobre las partes verdes de las plantas. Después de aproximadamente 3 semanas de tiempo de exposición de las plantas de ensayo en el invernadero en condiciones de crecimiento óptimas, se evalúa la acción de las preparaciones visualmente en comparación con los controles no tratados (acción herbicida en porcentaje: 100% de acción = las plantas han muerto, 0 % de acción = como las plantas control). Además de los compuestos mencionados anteriormente, los siguientes compuestos muestran en la postemergencia con 80 g/ha contra *Alopecurus myosuroides*, *Avena fatua*, *Echinochloa crus-galli*, *Lolium multiflorum* y *Setaria viridis* una acción del 80 -100 %: I-1-a-1, I-1-a-3, I-1-a-11, I-1-a-18, I-1-a-22, I-1-a-24.

40 Además de los compuestos mencionados anteriormente, los siguientes compuestos muestran en la postemergencia con 80 g/ha contra *Alopecurus myosuroides*, *Echinochloa crus-galli*, *Lolium multiflorum* y *Setaria viridis* una acción del 90 -100 %: I-1-a-4, I-1-a-8, I-1-a-19, I-1-b-4, I-1-c-3, I-2-a-6.

Ejemplo 9: Aumento de la penetración en las plantas por sales de amonio o fosfonio y aumento sinérgico de la penetración en las plantas por sales de amonio / fosfonio en combinación con agente promotor de la penetración

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

Se usan hojas que se cortaron en su estado totalmente desarrollado de manzanos de la variedad Golden Delicious. El aislamiento de las cutículas se realiza de manera que

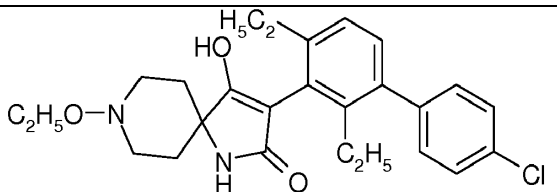
- 50 - en primer lugar se cargaron discos de hojas marcadas y estampadas en el lado inferior con colorante por medio de infiltración de vacío con una solución de pectinasa tamponada a un valor de pH entre 3 y 4 (del 0,2 al 2 %),
- entonces se agrega azida de sodio y
- los discos de hojas así tratados se dejan reposar hasta la disolución de la estructura de hoja original y hasta la disolución de la cutícula no celular.

Después se usan adicionalmente solo las cutículas de los lados superiores de hoja libres de estomas y pelos. Se lavan varias veces alternando con agua y una solución tampón de valor de pH 7. Las cutículas limpias obtenidas se cultivan por último sobre plaquitas de teflón y se alisan y secan con un ligero chorro de aire.

5 En la etapa siguiente se colocan las membranas de cutícula así obtenidas para ensayos de membrana-transporte en celdas de difusión (= cámaras de transporte) de acero fino. Para ello se colocan las cutículas con unas pinzas en el centro sobre los bordes sobre los que se ha aplicado grasa de silicona de las celdas de difusión y se cierran con un anillo igualmente engrasado. La disposición se ha seleccionado de modo que el lado exterior morfológico de las cutículas está dirigido hacia fuera, es decir, hacia el aire, mientras que el lado interior original está dirigido al interior de la celda de difusión. Las celdas de difusión están cargadas con una solución de etilenglicol al 30 %/agua. Para 10 determinar la penetración se aplican en cada caso 10 µl del caldo de pulverización de la composición siguiente sobre el lado exterior de las cutículas. La preparación del caldo de pulverización se realiza con agua corriente local de dureza del agua media.

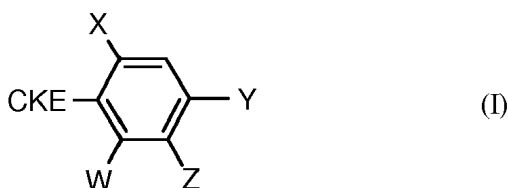
Después de la aplicación de los caldos de pulverización puede evaporarse el agua, se giran las cámaras y se colocan en cubas termostatazadas, en las que la temperatura y la humedad del aire a través de la cutícula puede ajustarse mediante una ligera corriente de aire sobre la cutícula con el revestimiento de pulverización (35°C, 60 % de h.r.). A intervalos regulares se extraen alícuotas por un automuestreador y se determina el contenido en principio 15 activo con HPLC.

Los resultados de ensayo se desprenden de la siguiente Tabla. En el caso de las cifras indicadas se trata de valores promedio de 8 a 10 mediciones. Puede verse claramente que ya sulfato de amonio solo mejora claramente la 20 penetración y junto con RME se produce un efecto superaditivo (sinérgico).

Principio activo	Penetración después de 48 h / %			
	EC	EC + AS (0.7 g/l)	EC + RME(1 g/l)	EC + RME (1 g/l) + AS (0.7 g/l)
 <p>Ejemplo I-1-a-25 0.2 g/l 500 ppm en DMF / emulsionante W 7:1 (p/p)</p>	0	2	4	10
RME = éster de metilo de aceite de colza (uso formulado como 500 EW, datos de concentración en g de principio activo / l) AS = sulfato de amonio EC = concentrado emulsionable				

REIVINDICACIONES

1. Compuestos de fórmula (I)

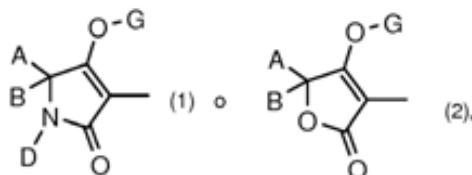


en la que

- 5 W representa halógeno o alquilo,
 X representa halógeno, alquilo o haloalquilo,
 Z representa fenilo dado el caso mono- o polisustituido,
 Y representa hidrógeno, halógeno, alquilo, alcoxi, haloalquilo o haloalcoxi,

con la condición de que al menos uno de los restos W o X represente halógeno o etilo,

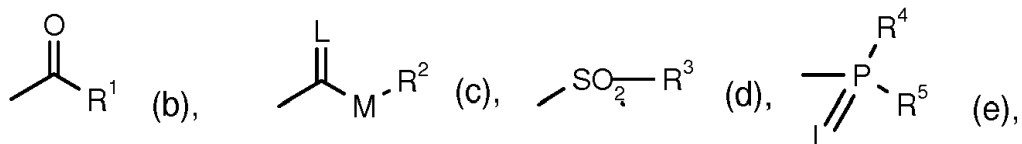
- 10 CKE representa uno de los grupos



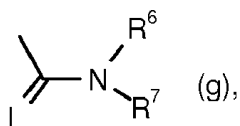
en los que

- 15 A y B junto con el átomo de carbono al que están unidos representan un ciclo saturado o insaturado, no sustituido o sustituido, que contiene dado el caso al menos un heteroátomo,
 D representa hidrógeno o un resto dado el caso sustituido de la serie alquilo, alqueniilo, alquinilo, alcoxialquilo, cicloalquilo saturado o insaturado, en el que dado el caso uno o varios miembros de anillo están sustituidos por heteroátomos, representa en cada caso arilalquilo, arilo, hetarilalquilo o hetarilo dado el caso sustituido o

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



- 20 E (f) o



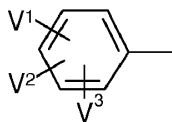
en los que

- 25 E representa un ion de metal o un ion amonio,
 L representa oxígeno o azufre,
 M representa oxígeno o azufre,
 R¹ representa en cada caso alquilo, alqueniilo, alcoxialquilo, alquiltioalquilo, polialcoxialquilo dado el caso sustituido con halógeno o cicloalquilo dado el caso sustituido con halógeno, alquilo o alcoxi, que puede estar interrumpido por al menos un heteroátomo, en cada caso fenilo, fenilalquilo, hetarilo, fenoxialquilo o hetariloxialquilo dado el caso sustituido,
 30 R² representa en cada caso alquilo, alqueniilo, alcoxialquilo, polialcoxialquilo dado el caso sustituido con halógeno o representa en cada caso cicloalquilo, fenilo o bencilo dado el caso sustituido,
 R³, R⁴ y R⁵ independientemente entre sí representan en cada caso alquilo, alcoxi, alquilamino, dialquilamino, alquiltio, alqueniitio, cicloalquiltio dado el caso sustituido por halógeno o representan en cada caso fenilo, bencilo, fenoxilo o feniltio dado el caso sustituido,

R⁶ y R⁷ independientemente entre sí representan hidrógeno, en cada caso alquilo, cicloalquilo, alqueno, alcoxi, alcoxilquilo dado el caso sustituido con halógeno, representan dado el caso fenilo sustituido, representan dado el caso bencilo sustituido o junto con el átomo de N, al que están unidos, representan un anillo dado el caso interrumpido por oxígeno o azufre.

5 2. Compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, en la que

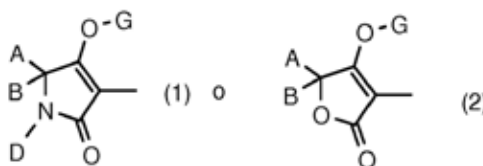
W representa halógeno o alquilo C₁-C₄,
 X representa halógeno, alquilo C₁-C₆ o haloalquilo C₁-C₆,
 Z representa un resto



10 V¹ representa hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, alquiltio C₁-C₆, alquilsulfinilo C₁-C₆, alquilsulfonilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, nitro o ciano,
 15 V² representa hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆,
 V³ representa hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆,
 Y representa hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ o haloalcoxi C₁-C₆,

con la condición de que al menos uno de los restos W o X represente halógeno o etilo,

CKE representa uno de los grupos



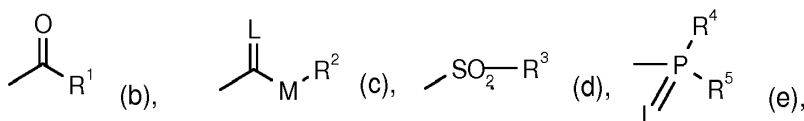
20 A, B y el átomo de carbono al que están unidos, representan cicloalquilo C₃-C₁₀ saturado o cicloalquilo C₅-C₁₀ insaturado, donde dado el caso un miembro de anillo está sustituido por oxígeno, nitrógeno o azufre y que dado el caso están mono- o disustituidos con alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, alquenoiloxi C₃-C₈, alcoxi C₁-C₆-alquilo C₁-C₆,
 25 alcoxi C₁-C₆-alcoxi C₁-C₆, cicloalquil C₃-C₆-alcoxi C₁-C₂, cicloalquilo C₃-C₁₀, haloalquilo C₁-C₈ o haloalcoxi C₂-C₆ o alcoxi C₁-C₆-alcoxi C₁-C₄ teniéndose en cuenta los restos mencionados anteriormente también como sustituyentes de N o

30 A, B y el átomo de carbono, al que están unidos, representan cicloalquilo C₃-C₆, que está sustituido con un grupo alquilenodiilo, o con un grupo alquilendioxilo o con un grupo alquilenditiol dado el caso sustituido con alquilo C₁-C₄, que contiene dado el caso uno o dos átomos de oxígeno y/o azufre no directamente adyacentes, que con el átomo de carbono, al que está unido, forma un anillo de cinco a ocho miembros adicional o

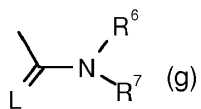
35 A, B y el átomo de carbono, al que están unidos, representan cicloalquilo C₃-C₈ o cicloalqueno C₅-C₈, en los que dos sustituyentes junto con los átomos de carbono, a los que están unidos, representan en cada caso alcanodiilo C₂-C₆, alquendiilo C₂-C₆ o alcanodiendiilo C₄-C₆ dado el caso sustituido con alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ o halógeno, donde dado el caso un grupo metileno está sustituido por oxígeno o azufre,

D representa hidrógeno, en cada caso alquilo C₁-C₁₂, alqueno C₃-C₈, alquino C₃-C₈, alcoxi alquilo C₁-C₁₀ C₁-C₈ dado el caso sustituido con halógeno, cicloalquilo C₃-C₈ dado el caso sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o haloalquilo C₁-C₄, en el que dado el caso un miembro de anillo está sustituido por oxígeno o azufre o en cada caso fenilo, hetarilo con 5 o 6 átomos de anillo, fenil-alquilo C₁-C₆ o hetaril-alquilo C₁-C₆ con 5 o 6 átomos de anillo dado el caso sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, ciano o nitro o

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



40 E(f) o



en los que

E representa un ion de metal o un ion amonio,

L representa oxígeno o azufre y

5 M representa oxígeno o azufre,

R¹ representa en cada caso alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₂₀, alcoxi C₁-C₈-alquilo C₁-C₈, alquiltio C₁-C₈-alquilo C₁-C₈, poli-alcoxi C₁-C₈-alquilo C₁-C₈ dado el caso sustituido con halógeno o cicloalquilo C₃-C₈ dado el caso sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆, en el que dado el caso uno o varios miembros de anillo no directamente adyacentes están sustituidos por oxígeno y/o azufre,

10 representa fenilo dado el caso sustituido con halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, alquiltio C₁-C₆ o alquilsulfonilo C₁-C₆,

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

representa hetarilo de 5 o 6 miembros dado el caso sustituido con halógeno o alquilo C₁-C₆,

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

representa hetariloxi-alquilo C₁-C₆ de 5 o 6 miembros dado el caso sustituido con halógeno, amino o alquilo C₁-C₆,

R² representa en cada caso alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₂₀, alcoxi C₁-C₈-alquilo C₂-C₈, poli-alcoxi C₁-C₈-alquilo C₂-C₈ dado el caso sustituido con halógeno,

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

representa en cada caso fenilo o bencilo dado el caso sustituido con halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆ o haloalcoxi C₁-C₆,

R³ representa alquilo C₁-C₈ dado el caso sustituido con halógeno o representa en cada caso fenilo o bencilo dado el caso sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, ciano o nitro,

25 R⁴ y R⁵ independientemente entre sí representan en cada caso alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, alquilamino C₁-C₈, di-(alquil C₁-C₈)amino, alquiltio C₁-C₈, alqueniltio C₂-C₈, cicloalquiltio C₃-C₇ dado el caso sustituido con halógeno o representan en cada caso fenilo, fenoxilo o feniltio dado el caso sustituido con halógeno, nitro, ciano, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄, C₁-C₄-halógenoalquiltio, alquilo C₁-C₄ o haloalquilo C₁-C₄,

30 R⁶ y R⁷ independientemente entre sí representan hidrógeno, representan en cada caso alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₈, alcoxi C₁-C₈, alquenilo C₃-C₈, alcoxi C₁-C₈-alquilo C₁-C₈ dado el caso sustituido con halógeno, representan fenilo dado el caso sustituido con halógeno, haloalquilo C₁-C₈, alquilo C₁-C₈ o alcoxi C₁-C₈, bencilo dado el caso sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₁-C₈ o alcoxi C₁-C₈ o juntos representan un resto alquileo C₃-C₆ dado el caso sustituido con alquilo C₁-C₄, en el que dado el caso un grupo metileno está sustituido por oxígeno o azufre,

35 R¹³ representa hidrógeno, representa en cada caso alquilo C₁-C₈ o alcoxi C₁-C₈ dado el caso sustituido con halógeno (solo en el caso del grupo C=N-R¹³), representa cicloalquilo C₃-C₈ dado el caso sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄, en el que dado el caso un grupo metileno está sustituido por oxígeno o azufre, o representa en cada caso fenilo, fenil-alquilo C₁-C₄, hetaril-alquilo C₁-C₄ dado el caso sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, nitro o ciano, o solo en el caso del grupo C=N-R¹³ representa fenil-alcoxi C₁-C₄ o hetaril-alcoxi C₁-C₄,

R^{14a} representa hidrógeno o alquilo C₁-C₈ o

R¹³ y R^{14a} juntos representan alcanodiilo C₄-C₆ dado el caso sustituido con alquilo C₁-C₄, que dado el caso puede estar interrumpido por oxígeno o azufre,

45 R^{15a} y R^{16a} son iguales o distintos y representan alquilo C₁-C₆ o

R^{15a} y R^{16a} juntos representan un resto alcanodiilo C₂-C₄ o resto alcanodiilo C₄, que dado el caso está sustituido con alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆ o con fenilo dado el caso sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₄, nitro o ciano,

50 R^{17a} y R^{18a} independientemente entre sí representan hidrógeno, representan alquilo C₁-C₈ dado el caso sustituido con halógeno o representan fenilo dado el caso con halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, nitro o ciano o

R^{17a} y R^{18a} junto con el átomo de carbono, al que están unidos, representan un grupo carbonilo o representan cicloalquilo C₅-C₇ dado el caso sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄, en el que dado el caso un grupo metileno está sustituido por oxígeno o azufre,

55 R^{19a} y R^{20a} independientemente entre sí representan alquilo C₁-C₁₀, alquenilo C₂-C₁₀, alcoxi C₁-C₁₀, alquilamino C₁-C₁₀, alquenilamino C₃-C₁₀, di-(alquil C₁-C₁₀)amino o di-(alquenil C₃-C₁₀)amino.

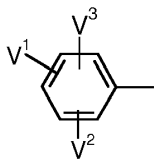
3. Compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, en la que

W representa metilo, etilo, flúor o cloro,

X representa cloro, bromo, alquilo C₁-C₄ o trifluorometilo,

60 Y representa hidrógeno, alquilo C₁-C₄, flúor, cloro, bromo, metoxi o trifluorometilo,

Z representa el resto

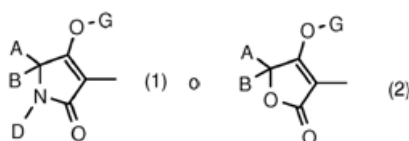


V¹ representa hidrógeno, flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₂ o haloalcoxi C₁-C₂,
 V² representa hidrógeno, flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄,
 V³ representa hidrógeno, flúor o cloro,

5

con la condición de que al menos uno de los restos W o X represente cloro o etilo,

CKE representa uno de los grupos



10

A, B y el átomo de carbono al que están unidos, representan cicloalquilo C₃-C₇ saturado o insaturado, donde dado el caso un miembro de anillo está sustituido por oxígeno, nitrógeno o azufre y que dado el caso está mono- a disustituido con alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₂, trifluorometilo, alcoxi C₁-C₆, alquenilo C₃-C₆, trifluoroetoxi, alcoxi C₁-C₃-alcoxi C₁-C₃ o cicloalquilmetoxi C₃-C₆, teniéndose en cuenta los restos mencionados anteriormente (pero no trifluorometilo) también como sustituyentes de N,

15

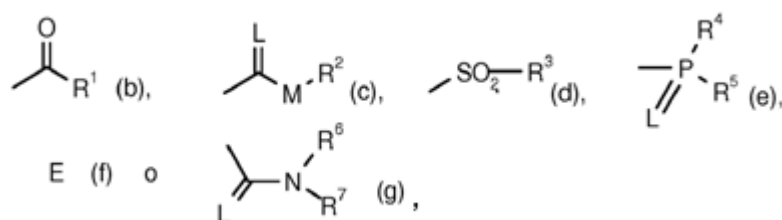
A, B y el átomo de carbono, al que están unidos, representan cicloalquilo C₅-C₆, que está sustituido con un grupo alquilendiilo o con un grupo alquilendioxilo o con un grupo alquilenditiol dado el caso sustituido con metilo o etilo que dado el caso contiene uno o dos átomos de oxígeno o azufre no directamente adyacentes, que con el átomo de carbono, al que está unido, forma un anillo de cinco o seis miembros adicional o

20

A, B y el átomo de carbono, al que están unidos, representan cicloalquilo C₃-C₆ o cicloalqueno C₅-C₆, en los que dos sustituyentes junto con los átomos de carbono, a los que están unidos, representan en cada caso alcanodiilo C₂-C₄, alquendiilo C₂-C₄ o butadiendiilo dado el caso sustituido con alquilo C₁-C₂ o alcoxi C₁-C₂, D representa hidrógeno, representa en cada caso alquilo C₁-C₆, alquenilo C₃-C₆, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₃ dado el caso mono- a trisustituido con flúor, representa cicloalquilo C₃-C₆ dado el caso mono- a disustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o haloalquilo C₁-C₂, en el que dado el caso un grupo metileno está sustituido con oxígeno o

25

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



en las que

E representa un equivalente de ion de metal o un ion amonio,

L representa oxígeno o azufre y

M representa oxígeno o azufre,

30

R¹ representa en cada caso alquilo C₁-C₈, alquenilo C₂-C₈, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₂, alquiltio C₁-C₄-alquilo C₁-C₂ dado el caso mono- a trisustituido con flúor o cloro o cicloalquilo C₃-C₆ dado el caso mono- a disustituido con flúor, cloro, alquilo C₁-C₂ o alcoxi C₁-C₂, en el que dado el caso uno o dos miembros de anillo no directamente adyacentes están sustituidos por oxígeno,

35

representa fenilo dado el caso mono- a disustituido con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₂ o haloalcoxi C₁-C₂,

R² representa en cada caso alquilo C₁-C₈, alquenilo C₂-C₈ o alcoxi C₁-C₄-alquilo C₂-C₄ dado el caso mono- a trisustituido con flúor,

40

representa cicloalquilo C₃-C₆ dado el caso monosustituido con alquilo C₁-C₂ o alcoxi C₁-C₂ o representa en cada caso fenilo o bencilo dado el caso mono- a disustituido con flúor, cloro, bromo, ciano,

nitro, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₃, trifluorometilo o trifluorometoxi,

R³ representa alquilo C₁-C₈ dado el caso mono- a trisustituido con flúor o representa fenilo dado el caso monosustituido con flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, trifluorometilo, trifluorometoxi, ciano o nitro,

R⁴ representa alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, alquilamino C₁-C₆, di-(alquil C₁-C₆)amino, alquiltio C₁-C₆, alqueniltio C₃-C₄, cicloalquiltio C₃-C₆ o representa en cada caso fenilo, fenoxilo o feniltio dado el caso monosustituido con flúor, cloro, bromo, nitro, ciano, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquiltio C₁-C₃, haloalquiltio C₁-C₃, alquilo C₁-C₃ o trifluorometilo,

R⁵ representa alcoxi C₁-C₆ o alquiltio C₁-C₆,

R⁶ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, alcoxi C₁-C₆, alqueno C₃-C₆, alcoxi C₁-C₆-alquilo C₁-C₄, representa fenilo dado el caso monosustituido con flúor, cloro, bromo, trifluorometilo, alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄, representa bencilo dado el caso monosustituido con flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, trifluorometilo o alcoxi C₁-C₄,

R⁷ representa alquilo C₁-C₆, alqueno C₃-C₆ o alcoxi C₁-C₆-alquilo C₁-C₄,

R⁶ y R⁷ juntos representan un resto alqueno C₄-C₅ dado el caso sustituido con metilo o etilo, en el que dado el caso un grupo metileno está sustituido por oxígeno o azufre.

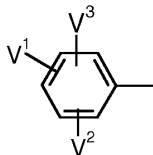
4. Compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, en la que

W representa metilo, etilo o cloro,

X representa cloro, metilo o etilo,

Y representa hidrógeno, metilo, flúor o cloro,

Z representa el resto



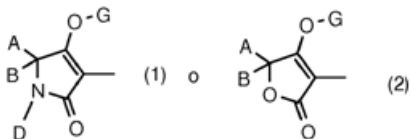
V¹ representa hidrógeno, flúor, cloro, metilo, etilo, metoxi, etoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi,

V² representa hidrógeno, flúor o cloro,

V³ representa hidrógeno o flúor,

con la condición de que al menos uno de los restos W o X represente cloro o etilo,

CKE representa uno de los grupos



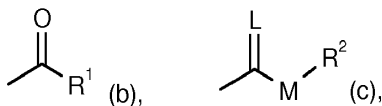
A, B y el átomo de carbono al que están unidos, representan cicloalquilo C₅-C₆ saturado, en el que dado el caso un miembro de anillo está sustituido por oxígeno, nitrógeno o azufre y que dado el caso está monosustituido con metilo, etilo, metoximetilo, etoximetilo, metoxietilo, etoxietilo, trifluorometilo, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, metoxietoxi, etoxietoxi, aliloxi, trifluoroetoxi o ciclopropilmetoxi, teniéndose en cuenta los restos mencionados anteriormente (pero no trifluorometilo) también como sustituyentes de N, o

A, B y el átomo de carbono, al que están unidos, representan cicloalquilo C₆, que dado el caso está sustituido con un grupo alquilendiilo dado el caso interrumpido por un átomo de oxígeno o con un grupo alquilendioxilo que contiene dos átomos de oxígeno no directamente adyacentes, formándose un anillo de 5 o 6 adicional (que dado el caso puede estar mono- o disustituido con metilo) o

A, B y el átomo de carbono, al que están unidos, representan cicloalquilo C₅-C₆ o cicloalqueno C₅-C₆, donde dos sustituyentes junto con los átomos de carbono, a los que están unidos, representan alcanodiilo C₂-C₄ o alquendiilo C₂-C₄ o butadieniilo,

D representa hidrógeno, representa en cada caso alquilo C₁-C₄, C₃-C₄-alqueno, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₃ dado el caso mono- a trisustituido con flúor, representa ciclopropilo, ciclopentilo o ciclohexilo, o

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



o E (f),

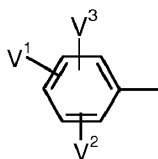
en las que

L representa oxígeno o azufre,
 M representa oxígeno o azufre y
 E representa un equivalente de ion de metal o un ion amonio,
 R¹ representa en cada caso alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alcoxi C₁-C₂-alquilo C₁, alquiltio C₁-C₂-alquilo C₁ dado el caso monosustituido con flúor o cloro o en cada caso ciclopropilo o ciclohexilo dado el caso monosustituido con flúor, cloro, metilo o metoxi, representa fenilo dado el caso monosustituido con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, metoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi,
 R² representa en cada caso alquilo C₁-C₈, alquenilo C₂-C₆ o alcoxi C₁-C₄-alquilo C₂-C₃, fenilo o bencilo dado el caso monosustituido con flúor.

5

10 5. Compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, en la que

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



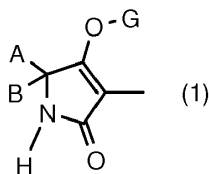
15

V¹ representa hidrógeno, flúor o cloro,
 V² representa hidrógeno o flúor,
 V³ representa hidrógeno o flúor,

con la condición de que al menos uno de los restos W o X represente cloro o etilo,

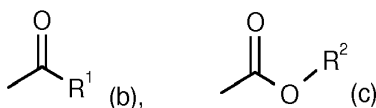
20

CKE representa el grupo



A, B y el átomo de carbono, al que están unidos, representan cicloalquilo C₆ saturado o insaturado, donde dado el caso un miembro de anillo está sustituido con oxígeno y que dado el caso está monosustituido con metoxi,
 G representa hidrógeno (a) o representa uno de los grupos

25



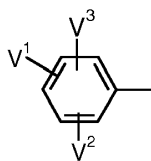
o E (f), en los que

E representa un equivalente de ion de metal,
 R¹ representa en cada caso alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alcoxi C₁-C₂-alquilo C₁, alquiltio C₁-C₂-alquilo C₁ dado el caso monosustituido con flúor o cloro o en cada caso ciclopropilo o ciclohexilo dado el caso monosustituido con flúor, cloro, metilo o metoxi,
 representa fenilo dado el caso monosustituido con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, metoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi,
 R² representa en cada caso alquilo C₁-C₈, alquenilo C₂-C₆ o alcoxi C₁-C₄-alquilo C₂-C₃, fenilo o bencilo dado el caso monosustituido con flúor.

30

35 6. Compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, en la que

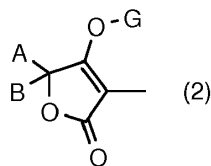
W representa metilo, etilo o cloro,
 X representa cloro, metilo o etilo,
 Y representa hidrógeno o metilo,
 Z representa el resto



V¹ representa hidrógeno, flúor o cloro,
 V² representa hidrógeno o flúor,
 V³ representa hidrógeno o flúor,

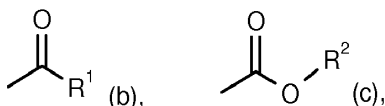
5 con la condición de que al menos uno de los restos W o X represente cloro o etilo,

CKE representa el grupo



10 A, B y el átomo de carbono, al que están unidos, representan cicloalquilo C₆ saturado o insaturado, donde dado el caso un miembro de anillo está sustituido con oxígeno y que dado el caso está monosustituido con metoxi, o representa -(CH₂)₂-C(-O(CH₂)₃)-(CH₂)₂-

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



en los que

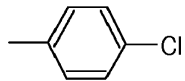
15 R¹ representa en cada caso alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alcoxi C₁-C₂-alquilo C₁, alquilio C₁-C₂-alquilo C₁ dado el caso monosustituido con flúor o cloro o en cada caso ciclopropilo o ciclohexilo dado el caso monosustituido con flúor, cloro, metilo o metoxi,
 representa fenilo dado el caso monosustituido con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, metoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi,

20 R² representa en cada caso alquilo C₁-C₈, alqueno C₂-C₆ o alcoxi C₁-C₄-alquilo C₂-C₃, fenilo o bencilo dado el caso monosustituido con flúor.

7. Compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 en la que

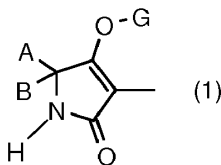
W representa metilo, etilo o cloro,
 X representa cloro, metilo o etilo,
 Y representa hidrógeno,
 Z representa el resto

25

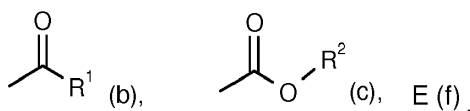


con la condición de que al menos uno de los restos W o X represente cloro o etilo,

CKE representa el grupo



30 A, B y el átomo de carbono, al que están unidos, representan cicloalquilo C₆ saturado o insaturado, donde un miembro de anillo está sustituido por nitrógeno y que está monosustituido con metoxi o etoxi,
 G representa hidrógeno (a) o representa uno de los grupos



en los que

E representa un equivalente de ion de metal,

5 R¹ representa en cada caso alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alcoxi C₁-C₂-alquilo C₁, alquiltio C₁-C₂-alquilo C₁ dado el caso monosustituido con flúor o cloro o en cada caso ciclopropilo o ciclohexilo dado el caso monosustituido con flúor, cloro, metilo o metoxi,

representa fenilo dado el caso monosustituido con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, metoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi,

10 R² representa en cada caso alquilo C₁-C₈, alqueno C₂-C₆ o alcoxi C₁-C₄-alquilo C₂-C₃, fenilo o bencilo dado el caso monosustituido con flúor.

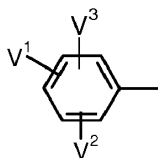
8. Compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, en la que

W representa cloro

X representa metilo,

Y representa hidrógeno,

15 Z representa el resto

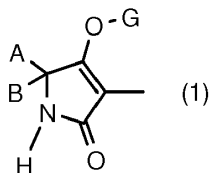


V¹ representa hidrógeno, flúor o cloro,

V² representa hidrógeno o flúor,

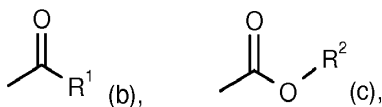
V³ representa hidrógeno o flúor,

20 CKE representa el grupo



A, B y el átomo de carbono, al que están unidos, representan cicloalquilo C₆ saturado o insaturado, donde dado el caso un miembro de anillo está sustituido con oxígeno y que dado el caso está monosustituido con metoxi,

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



o E(f), en los que

E representa un equivalente de ion de metal,

30 R¹ representa en cada caso alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alcoxi C₁-C₂-alquilo C₁, alquiltio C₁-C₂-alquilo C₁ dado el caso monosustituido con flúor o cloro o en cada caso ciclopropilo o ciclohexilo dado el caso monosustituido con flúor, cloro, metilo o metoxi,

representa fenilo dado el caso monosustituido con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, metoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi,

35 R² representa en cada caso alquilo C₁-C₈, alqueno C₂-C₆ o alcoxi C₁-C₄-alquilo C₂-C₃, fenilo o bencilo dado el caso monosustituido con flúor.

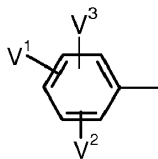
9. Compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, en la que

W representa etilo,

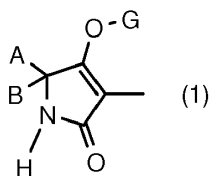
X representa etilo,

Y representa hidrógeno,

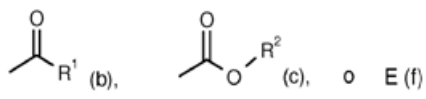
Z representa el resto



- 5
 V¹ representa hidrógeno, flúor o cloro,
 V² representa hidrógeno o flúor,
 V³ representa hidrógeno o flúor,
 CKE representa el grupo



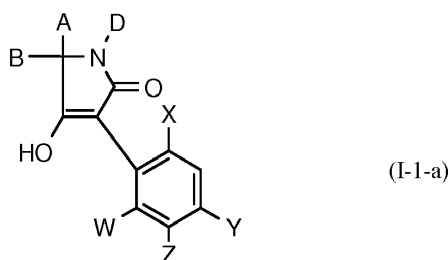
- 10
 A, B y el átomo de carbono, al que están unidos, representan cicloalquilo C₆ saturado o insaturado, donde dado el caso un miembro de anillo está sustituido con oxígeno y que dado el caso está monosustituido con metoxi,
 G representa hidrógeno (a) o representa uno de los grupos



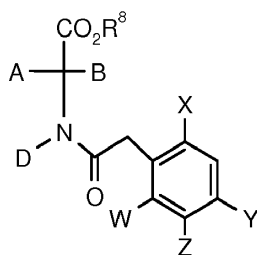
- 15
 en los que
 E representa un equivalente de ion de metal,
 R¹ representa en cada caso alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alcoxi C₁-C₂-alquilo C₁, alquiltio C₁-C₂-alquilo C₁ dado el caso monosustituido con flúor o cloro o en cada caso ciclopropilo o ciclohexilo dado el caso monosustituido con flúor, cloro, metilo o metoxi,
 20
 representa fenilo dado el caso monosustituido con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, metoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi,
 R² representa en cada caso alquilo C₁-C₈, alqueno C₂-C₆ o alcoxi C₁-C₄-alquilo C₂-C₃, fenilo o bencilo dado el caso monosustituido con flúor.

10. Procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** para la obtención de

(A) compuestos de fórmula (I-1-a)



- 25
 en la que
 A, B, D, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente,
 se condensan de manera intramolecular compuestos de fórmula (II)



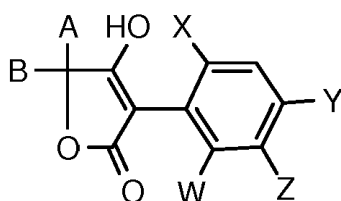
(II)

en la que

A, B, D, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, y R^8 representa alquilo, en presencia de un diluyente y en presencia de una base,

5

(B) compuestos de fórmula (I-2-a)

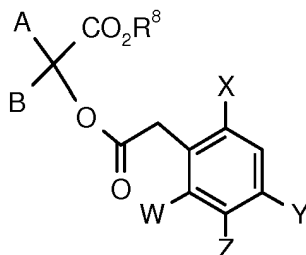


(I-2-a)

en la que

A, B, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se condensan intramolecularmente compuestos de fórmula (III)

10



(III)

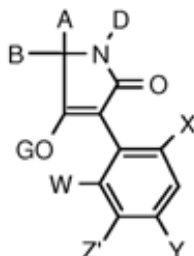
en la que

A, B, W, X, Y, Z y R^8 tienen los significados indicados anteriormente, en presencia de un diluyente y en presencia de una base,

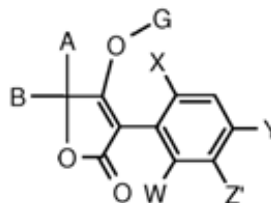
15

(C) compuestos de las fórmulas mostradas anteriormente (I-1-a) a (I-2-g), en las que A, B, D, G, W, X, Y y Z tienen el significado indicado anteriormente, se hacen reaccionar compuestos de fórmula (I-1'-a) a (I-2'-g),

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



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



en las que

A, B, D, G, W, X e Y tienen el significado indicado anteriormente y Z' representa cloro, bromo, yodo,

20

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



en la que

R^9 representa hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ o alcanodiilo $\text{C}_2\text{-C}_6$

y

5 Z tiene el significado indicado anteriormente,

en presencia de un disolvente, de una base y de un catalizador,

(D) compuestos de las fórmulas mostradas anteriormente (I-1-b) a (I-2-b), en las que A, B, D, R^1 , W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas mostradas anteriormente (I-1-a) a (I-2-a), en las que A, B, D, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, en cada caso

10

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



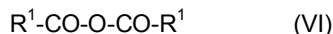
en la que

15

R^1 tiene el significado indicado anteriormente y
Hal representa halógeno

o

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



en la que

20

R^1 tiene el significado indicado anteriormente,

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

(E) compuestos de las fórmulas mostradas anteriormente (I-1-c) a (I-2-c), en las que A, B, D, R^2 , M, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente y L representa oxígeno, se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas mostradas anteriormente (I-1-a) a (I-2-a), en las que A, B, D, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, en cada caso

25

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



en la que

R^2 y M tienen los significados indicados anteriormente,

30

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

(F) compuestos de las fórmulas mostradas anteriormente (I-1-c) a (I-2-c), en las que A, B, D, R^2 , M, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente y L representa azufre, se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas mostradas anteriormente (I-1-a) a (I-2-a), en las que A, B, D, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, en cada caso

35

con ésteres de ácido cloromonotiofórmico o ésteres de ácido clorditiofórmico de fórmula (VIII)



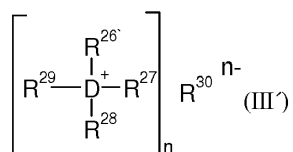
en la que

M y R^2 tienen los significados indicados anteriormente,

en la que

L, R⁶ y R⁷ tienen los significados indicados anteriormente, dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aglutinante ácido, con la condición de que al menos uno de los restos W o X represente halógeno o etilo.

- 5 11. Pesticidas y/o herbicidas y/o fungicidas, **caracterizados por** un contenido en al menos un compuesto de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1.
12. Procedimiento para combatir plagas animales y/o el crecimiento de plantas no deseadas y/u hongos, **caracterizado por que** se dejan actuar compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 sobre plagas y/o su hábitat.
- 10 13. Uso de compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 para combatir plagas animales y/o el crecimiento de plantas no deseadas y/u hongos.
14. Procedimiento para la preparación de pesticidas y/o herbicidas y/o fungicidas, **caracterizado por que** se mezclan compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 con extensores y/o sustancias tensioactivas.
- 15 15. Uso de compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 para la preparación de pesticidas y/o herbicidas y/o fungicidas.
16. Agentes que contienen un contenido efectivo en una combinación de principios activos que comprende como componentes
- a') al menos un compuesto de fórmula (I), en la que CKE, W, X, Y y Z tienen el significado indicado anteriormente y
- 20 (b') al menos un compuesto que mejora la compatibilidad con las plantas de cultivo del siguiente grupo de compuestos: S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12, S13, S14, S15, S16.
17. Procedimiento para combatir el crecimiento de plantas no deseadas, **caracterizado por que** se deja actuar un agente de acuerdo con la reivindicación 16 sobre las plantas o su entorno.
18. Uso de un agente de acuerdo con la reivindicación 16 para combatir el crecimiento de plantas no deseadas.
- 25 19. Procedimiento para combatir el crecimiento de plantas no deseadas, **caracterizado por que** se deja actuar un compuesto de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 y el compuesto que mejora la compatibilidad con las plantas de cultivo de acuerdo con la reivindicación 16 separados en sucesión temporal sobre las plantas o su entorno.
20. Composición que comprende
- 30 - al menos un compuesto de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 o un agente de acuerdo con la reivindicación 16 y
- al menos una sal de fórmula (III')

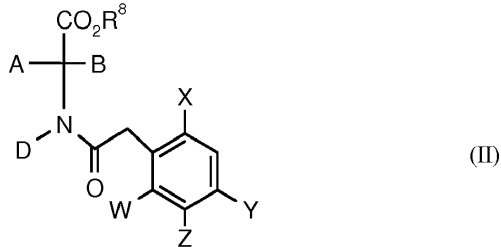


en la que

- 35 D representa nitrógeno o fósforo,
R²⁶, R²⁷, R²⁸ y R²⁹ independientemente entre sí representan hidrógeno o en cada caso alquilo C₁-C₈ dado el caso sustituido o alquileo C₁-C₈ dado el caso sustituido, mono- o poliinsaturado, pudiendo seleccionarse los sustituyentes de halógeno, nitro y ciano,
- 40 n representa 1, 2, 3 o 4,
R³⁰ representa un anión inorgánico u orgánico.
21. Composición de acuerdo con la reivindicación 20, **caracterizado por que** contiene al menos un agente promotor de la penetración.
22. Procedimiento para aumentar la acción de pesticidas y/o herbicidas y/o fungicidas que contienen un principio activo de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 o un agente de acuerdo con la reivindicación 16, **caracterizado por que** el agente listo para usar (caldo de pulverización) se prepara con el uso de una sal de fórmula (III') de acuerdo con la reivindicación 20.
- 45

23. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 22, **caracterizado por que** el caldo de pulverización se prepara con el uso de un agente promotor de la penetración.

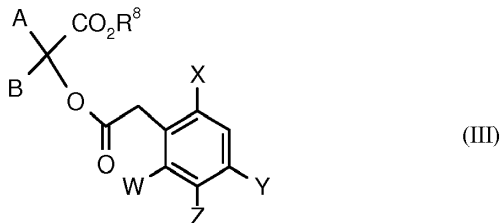
24. Compuestos de fórmula (II)



5 en la que

A, B, D, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, y R^8 representa alquilo, con la condición de que al menos uno de los restos W o X represente halógeno o etilo.

25. Compuestos de fórmula (III)

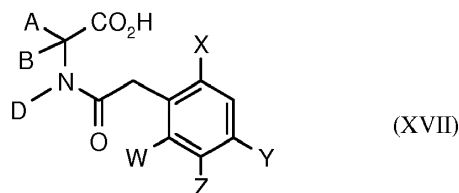


10

en la que

A, B, W, X, Y, Z y R^8 tienen los significados indicados anteriormente, con la condición de que al menos uno de los restos W o X represente halógeno o etilo.

26. Compuestos de fórmula (XVII)



15

en la que

A, B, D, W, X, Y y Z tienen los significados indicados anteriormente, con la condición de que al menos uno de los restos W o X represente halógeno o etilo.