



No. 11-067961- -00000-0000

Fecha: 2011-06-01 14:24:23 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eva: 379 FASENACIONALII
Act. 111 PRESENTACION Folios: 199

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
INVENTARIO

PATENTE DE INVENCION

PCT- FASE NACIONAL

21. EXPEDIENTE No.

11-67961

22. TITULO

DERIVADOS DE ACIDO TETRÁMICO SUSTITUIDOS
ALCOXI/ALQUILESPIROCÍCLICAMENTE GEMINALES

CLASIFICACION
INTERNACIONAL

SOLICITANTE

BAYER CROPSCIENCE AG

DOMICILIO

MONHEIN, ALEMANIA

APODERADO

JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS

Bogotá, D.C.,

C~
09-07-2011

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-067961- -00000-0000

Fecha: 2011-06-01 14:24:23 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eje. 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 190FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL

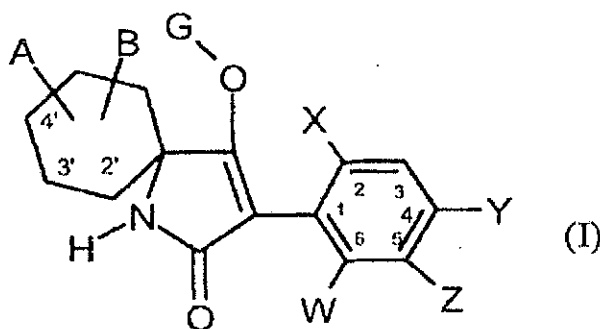
1	SOLICITUD DE:		
☒	Patente de Invención	☐	Patente de Modelo de Utilidad
☐	Capítulo I	☒	Capítulo II
2 SOLICITANTE (71)	Nombre: BAYER CROPSCIENCE AG Dirección: Alfred-Nobel -Str. 50, 40789 MONHEIM, ALEMANIA Nacionalidad o domicilio: MONHEIN, ALEMANIA Lugar de Constitución: MONHEIN, ALEMANIA Teléfono: E-mail: Fax: 	IDENTIFICACIÓN C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual: Número: 	
3 REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS Dirección: Avda. Carrera 24 No. 37 - 31 Of. 202 BOGOTA D.C., COLOMBIA Teléfono: 2444096 Fax: 2442496 E-mail: 	IDENTIFICACIÓN C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cuál: Número: 19.270.955 T.P. 43.308 C.S.J. BOGOTA	
4 INVENTOR (ES) (72)	Nombre: Dirección: VER HOJA ANEXA Nacionalidad o Domicilio: 		
5	PCT '(86) Solicitud Internacional No. PCT/EP2009/00008260 Fecha: 20 - 11 -09 Publicacion Internacional No. WO 2010/063378 A1 Fecha: 10 -06- 10		
6	Título (54) DERIVADOS DE ÁCIDO TETRÁMICO SUSTITUIDOS ALCOXI/ALQUILESPIROCICLICAMENTE GEMINALES		
7	Clasificación internacional (51) A01N 43/38 - A01N 43/12 - A01N 43/90 - A01N 47/06 - C07D 209/14 - C07D 498/04		
8	Prioridad SI ☒ NO ☐	(33) País de Origen EP	(32) Fecha 02/12/2008
			(31) Número de Solicitud 08170489.2
9	Comprobante de pago No.		Fecha:
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.			

INVENTORES

- 1) **FISCHER, Reiner**
Nelly-Sachs-Str. 23,
40789 Monheim, ALEMANIA
Nacionalidad: Alemana
- 2) **LEHR, Stefan**
Sulzbacherstr. 115,
65835 Liederbach, ALEMANIA
Nacionalidad: Alemana
- 3) **DITTGEN, Jan**
Burgstrasse 26,
60316 Frankfurt, ALEMANIA,
Nacionalidad: Alemana
- 4) **FEUCHT, Dieter**
Am Burggraben 7a,
65760 Eschborn, ALEMANIA
Nacionalidad: Alemana
- 5) **GÖRGENS, Ulrich**
Fester Str. 37,
40882 Ratingen, ALEMANIA,
Nacionalidad: Alemana
- 6) **HÄUSER-HAHN, Isolde**
Dünfelder Str. 22,
51375 Leverkusen, ALEMANIA
Nacionalidad: Alemana
- 7) **ROSINGER, Christopher, Hugh**
Am Hochfeld 33, 65719 Hofheim, ALEMANIA
Nacionalidad: Británica
- 8) **VOERSTE, Arnd**
Mozartstrasse 3-5,
50674 Köln, ALEMANIA,
Nacionalidad: Alemana
- 9) **FRANKEN, Eva-Maria**
Tannenweg 14
51381 Leverkusen ALEMANIA,
Nacionalidad: Alemana
- 10) **MALSAM, Olga**
Vor dem Klosterhof 19,
51503 Rösrath, ALEMANIA,
Nacionalidad: Alemana

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones
- ☐ Copia de la solicitud internacional (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPER).
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12X12 cm.
- ☐ De ser el caso, información de otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas total o parcialmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional, Nuevas Reivindicaciones
- ☐ Otros: Informe de Búsqueda de Antecedentes Internacional junto con la traducción
- ☒ Publicación Internacional No. WO 2010/063378 A1

FIGURA CARACTERISTICA



Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS

FIRMA:

C.C. 19.270.955 Bogotá T.P. 43.308 C.S.J.

12233
Marcas - Patentes
Modelos - Diseños
Nombres Comerciales - Enseñas
Propiedad Intelectual
Registros en el Exterior
Registros Sanitarios INVIMA - ICA
Acciones Judiciales - Administrativas
Derecho Comercial - Industrial
Asesoría - Contratos - Otros
Corresponsalia a Nivel Mundial



Mario Delgado Echeverry e Hijos Ltda.

Abogados Consultores - Marcas y Patentes

Colombia
Bogotá D.C. - Colombia
Avda. 22 Park Way No. 37 - 31 Of. 202
Tels. (571) 2444095 - 3690624
Fax (571) 2442496 A.A. No. 6207
E-mail: mde@mdelaw.com

Miembros ACPI - ASIPI - AIPPI

The Undersigned José Antonio Hernández Rodríguez, citizen, adult and living in Spain, in my position of legal Representative of the company Bayer CropScience AG with headquarters in Alfred-Nobel-Strasse 50 (building 6100), 40789 Monheim, Germany, which was initially incorporated at Monheim, Germany, grant ample and sufficient power of attorney to: JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS and/or CLEMENCIA DELGADO VILLEGAS, attorneys, adults, residing in Bogotá (Colombia), so that on our behalf and representation, carry out in Colombia and in any other Countries all types of errands and special procedures for the registration and renewal of all kinds of Product and Service trademarks, deposits of name and commercial logotype, industrial models and drawings, invention patents, utility models, Integrated circuits, name of domain, Copyrights, plant varieties, agricultural, veterinary and sanitary registries, capacity certificates, renewal, modification, transfer, assignment and expansions and to be responsible as general attorneys, for the supervision of all matters related to industrial and Intellectual property, being empowered to present and withdraw objections, to present appeals, to request testimonies, to receive documents, to pay legal fees, to approve exploitations, to agree on transactions on trademark agreements with third parties of legal entities, to abandon action, to substitute and to carry out all the necessary actions before any administrative authority of the aforementioned purposes in the event that such procedures shall be transferred unto a judicial field, the legal representatives are authorized to act as plaintiff or defendant before the competent authorities, having an ample power to settle, to submit to arbitration, to waive, to present appeals and all other necessary special faculties.
For that purpose, I kindly request to grant ample powers to our attorneys, who shall be able to exercise the functions independently or collectively.
The present power of attorney revokes and cancels any other previous powers of attorney given by the Company in the territory of the Colombian Republic.
Sincerely,

3371530Y Madrid
ID Card No. issued in

Please, submit to a public deed by public notary

Notarial Certificate:

The undersigned Notary Public certifies that the preceding signature reading José Antonio Hernández Rodríguez is authentic: that signer is (Authorised signatory) of Bayer CropScience AG and that he is empowered to grant this power, and that said Company exists and is duly organized in accordance with the laws of Monheim, Germany.
All the foregoing facts are known to the Notary due to his having examined the respective documents to which he, the Notary, attests.

Granted and signed, at _____ on
_____ 200_____

Notary Public. _____

This Power of Attorney should be authenticated with the filed Notarial certificate and legalized by Apostille or by the Colombian Consulate.



Atentamente se dirige a Usted José Antonio Hernández Rodríguez, ciudadano español, mayor y vecino de Madrid, para manifestarle que en mi condición de Representante legal de la firma Bayer CropScience AG domiciliada en Alfred-Nobel-Strasse 50 (building 6100), 40789 Monheim, Alemania, y constituida inicialmente en Monheim, Alemania, confiero poder general, amplio y suficiente a los Dres. JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS, y/o CLEMENCIA DELGADO VILLEGAS, Abogados, mayores y vecinos de Bogotá, D.C. (Colombia), para que en nuestro nombre y representación adelanten en Colombia y en otros países toda clase de diligencias y procedimientos especiales para el Registro y Renovación en su Despacho, de toda clase de Marcas de Producto y Servicio, Depósitos de Nombre y Enseña Comercial, Diseños Industriales y Patentes de Invención, Patentes modelo de Utilidad, Esquemas de Circuitos integrados, Nombres de dominio, Derechos de Autor, Variedades vegetales, registros agrícolas, veterinarios y sanitarios, certificados de capacidad, renovación, modificación, traspaso y ampliación de los mismos y atiendan como Apoderados generales todo asunto referente a la Propiedad Industrial e intelectual, quedando facultados para presentar y retirar Oposiciones, interponer recursos, solicitar testimonios, recibir documentos, cancelar costos legales, probar explotaciones, aceptar transacciones, llegar a acuerdos marcarios con terceras personas o entidades jurídicas, desistir, sustituir y hacer cuanto fuere necesario ante cualquier autoridad administrativa para los fines arriba indicados; y en caso de que el procedimiento debiera pasar a conocimiento judicial, quedan facultados para actuar como demandantes o demandados ante los Jueces que sean competentes, con poder amplio, pudiendo transar, someter a árbitros, desistir, interponer recursos y con todas las demás facultades especiales que fueren necesarias.
Con éste objeto, ruego le confieran personería suficiente a nuestros Apoderados quienes podrán obrar en forma conjunta o independiente e incluso sustituir el presente poder.
Atentamente,

3371530Y Madrid
DNI _____ Rxpedito en _____

Certificación Notarial:

El infrascrito Notario Público certifica que la firma que antecede y dice José Antonio Hernández Rodríguez es auténtica: que el firmante es (Firmante autorizado) de Bayer CropScience AG, que tiene facultad para otorgar este poder y que dicha compañía existe y está debidamente organizada de conformidad con las Leyes de Monheim, Alemania.
Todos los hechos anteriores le constan por haber examinado los documentos respectivos y de todo ello da fe.
Dado y firmado en _____ el _____ de
_____ de 200_____

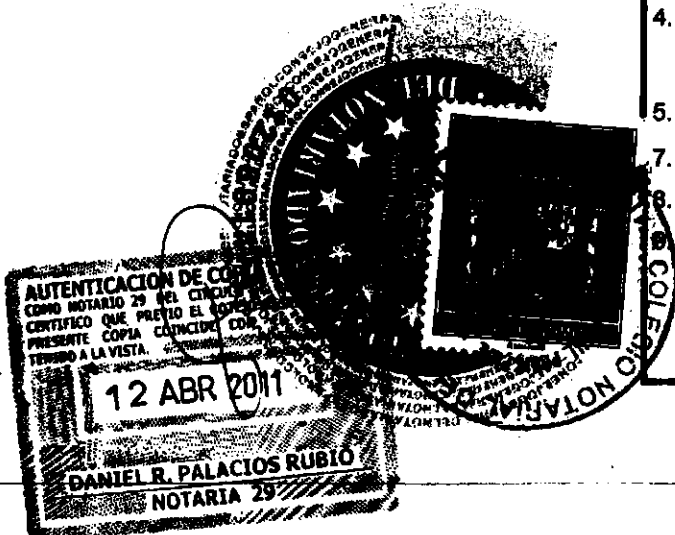
Notario Público. _____

Autenticarlo ante Notario con el lleno de la Certificación Notarial y refrendarlo por Apostilla o Consulado.

...//GITIMACIÓN: Yo, SANTIAGO RUBIO LINIERS, Notario del Ilustre colegio de Madrid con residencia en esta Capital:-----

Conozco y considero legítima la firma que antecede de don JOSÉ ANTONIO HERNÁNDEZ RODRÍGUEZ Y que he levantado acta del presente documento con el número 901 ,de mi protocolo, a los efectos del artículo 207 del reglamento Notarial. En Madrid a siete de abril de dos mil ocho. DOY FE.=.

Santiago



Apostille (o legalización única)
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)
(Real Decreto 2433/1978, de 2 de octubre)

1. País: *España*
El presente documento público
2. Ha sido firmado por D. **Santiago Rubio Liniers**
3. Actuando en calidad de **NOTARIO**
4. Se halla sellado / timbrado con *el* de su *Notaría*

CERTIFICADO

5. En Madrid 6. El **10 . Abril . 2008**
7. Por el Decano del Colegio Notarial de Madrid.
8. Con el número **25048**
9. Sello / timbre: *[Firma]*

[Firma]
Dña M^a Nieves González de Echavarría Díaz
Firma delegada del Decano

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT**NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT**

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

Date of mailing (day/month/year) 14 December 2009 (14.12.2009)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference BCS083090-WO	
International application No. PCT/EP2009/008260	
International filing date (day/month/year) 20 November 2009 (20.11.2009)	
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 02 December 2008 (02.12.2008)
Applicant BAYER CROPSOURCE AKTIENGESELLSCHAFT et al	

1. By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
3. (If applicable) An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
02 December 2008 (02.12.2008)	08170489.2	EP	07 December 2009 (07.12.2009)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Agnes Wittmann-Regis e-mail PT06.PCT@WIPO.INT Telephone No. +41 22 338 74 06
---	---

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Form PCT/IB/304 (October 2005)

1/EAHWOU590

PCT

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

BAYER CROPSCIENCE AG
Business Planning and Administration
Law and Patents, Patents and Licencing
Alfred-Nobel-Str. 50
Building 6100
40789 Monheim
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 25 March 2011 (25.03.2011)	ALLEMAGNE
Applicant's or agent's file reference BCS083090-WO	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP2009/008260	International filing date (day/month/year) 20 November 2009 (20.11.2009)

1. The following indications appeared on record concerning:			
☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative			
Name and Address BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT Alfred-Nobel-Str. 50 40789 Monheim Germany		State of Nationality	State of Residence
		DE	DE
		Telephone No.	
		Facsimile No.	
		E-mail address	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:			
☐ the person ☒ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence			
Name and Address BAYER CROPSCIENCE AG Alfred-Nobel-Str. 50 40789 Monheim Germany		State of Nationality	State of Residence
		DE	DE
		Telephone No.	
		Facsimile No.	
		E-mail address ☐ Notifications by e-mail authorized	
3. Further observations, if necessary: Please also note the change of name of the common representative as indicated in the addressee box at the top of this form.			
4. A copy of this notification has been sent to:			
☒ the receiving Office ☐ the International Searching Authority ☐ the Authority(ies) specified for supplementary search		☐ the International Preliminary Examining Authority ☒ the designated Offices concerned ☐ the elected Offices concerned ☐ other:	

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Rochaix Thomas
Facsimile No. +41 22 338 89 70	e-mail pt06.pct@wipo.int Telephone No. +41 22 338 74 06

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

BAYER CROPSCIENCE AG
Business Planning and Administration
Law and Patents, Patents and Licencing
Alfred-Nobel-Str. 50
Building 6100
40789 Monheim
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 25 March 2011 (25.03.2011)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference BCS083090-WO	
International application No. PCT/EP2009/008260	International filing date (day/month/year) 20 November 2009 (20.11.2009)

1. The following indications appeared on record concerning: ☒ the applicant ☒ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative		
Name and Address FRANKEN, Eva-Maria 16, rue Jean-Marie Leclair F-69009 Lyon France	State of Nationality DE	State of Residence FR
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning: ☐ the person ☐ the name ☒ the address ☐ the nationality ☒ the residence		
Name and Address FRANKEN, Eva-Maria Tannenweg 14 51381 Leverkusen Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address ☐ Notifications by e-mail authorized	
3. Further observations, if necessary:		
4. A copy of this notification has been sent to: ☒ the receiving Office ☐ the International Preliminary Examining Authority ☐ the International Searching Authority ☒ the designated Offices concerned ☐ the Authority(ies) specified for supplementary search ☐ the elected Offices concerned ☐ other:		

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. +41 22 338 89 70	Authorized officer Rochaix Thomas e-mail pt06.pct@wipo.int Telephone No. +41 22 338 74 06
---	--

DERIVADOS DE ÁCIDO TETRÁMICO SUSTITUIDOS
ALCOXI/ALQUILESPIROCÍCLICAMENTE GEMINALES

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

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

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

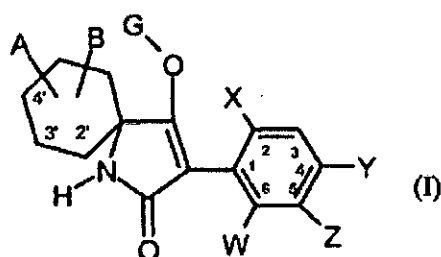
En los documentos EP-A-0 262 399 y GB-A-2 266 888 se dan a conocer compuestos de estructura similar (3-aril-pirrolidin-2,4-dionas), de los que sin embargo no se conoce efecto herbicida, insecticida o acaricida alguno. Se conocen derivados de 3-aril-pirrolidin-2,4-dionas bicíclicas no sustituidas con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

377 893 y EP-A-442 077).

- Además se conocen derivados de 3-arilpirrolidin-2,4-dionas policíclicas (documento EP-A-442 073) así como derivados de 1H-arilpirrolidin-dionas (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-O 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 und 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 09/049581).
- Además se conocen 1-H-arilpirrolidin-2,4-dionas sustituidas con cetel del documento WO 99/16748 y aril-pirrolidindionas sustituidas con N-alcoxi-alcoxi sustituidas con (espiro)-cetal del documento JP-A-14 205 984 y de Ito M. y col.. Bioscience, Biotechnology and Biochemistry 67, 1230-1238, (2003). La adición de protectores a cetoenoles es igualmente conocido principalmente del documento WO 03/013249.
- Además se conocen del documento WO 06/024411 agentes herbicidas que contienen cetoenoles

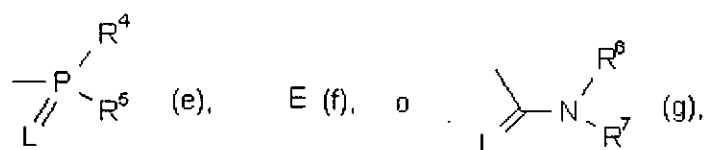
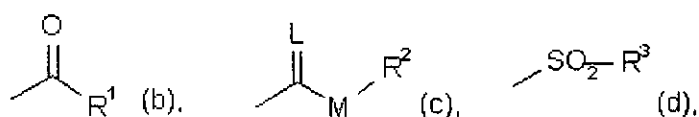
Sin embargo la actividad y/o amplitud de efecto herbicida y/o acaricida y/o insecticida y/o la tolerancia por las plantas de los compuestos conocidos, particularmente por las plantas de cultivo, no siempre es completamente satisfactoria.

- Se han encontrado ahora nuevos compuestos de fórmula (I)



en la que

- W representa hidrógeno, halógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo dado el caso sustituido, alcoxi, alquenilo, halogenoalquilo, halogenoalcoxi o ciano,
- 5 X representa halógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo dado el caso sustituido, alcoxi, alquenilo, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, halogenoalquilo, halogenoalcoxi, halogenoalquenilo, nitro o ciano,
- Y y Z representan independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo dado el caso sustituido, alcoxi, halógeno, halogenoalquilo, halogenoalcoxi, ciano, nitro o arilo o heteroarilo respectivamente sustituidos
- 10 dado el caso,
- A representa alcoxi,
- B representa alquilo, en donde
- A y B están unidos al mismo átomo de carbono,
- 15 G representa hidrógeno (a) o uno de los grupos,



en los que

E representa un ión metálico o un ión de amonio,

L representa oxígeno o azufre,

M representa oxígeno o azufre,

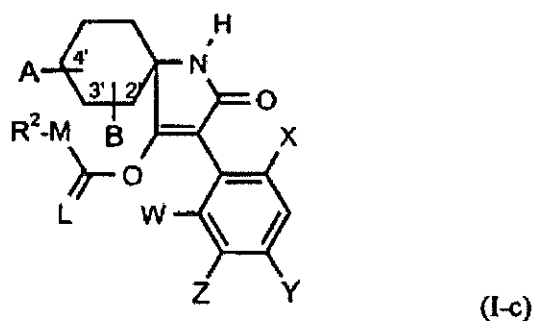
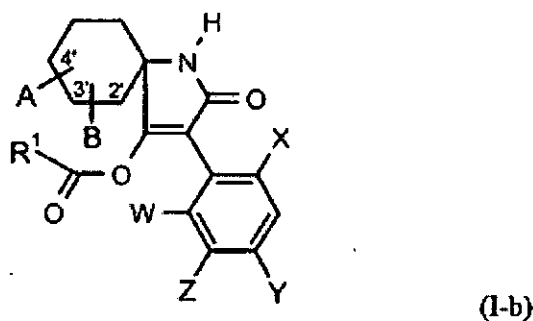
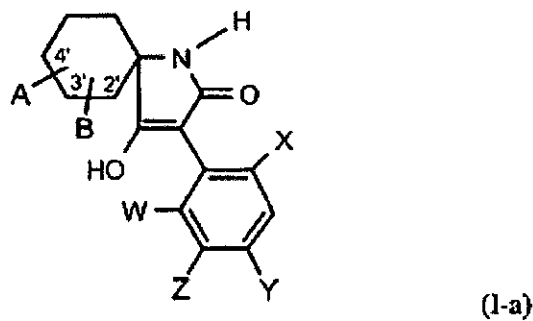
- 5 R¹ representa alquilo, alquenilo, alcoxialquilo, alquiltioalquilo o polialcoxialquilo respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno o ciano, o cicloalquilo o heterociclilo respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno, alquilo o alcoxi, o fenilo, fenilalquilo, hetarilo, fenoxialquilo o hetariloxialquilo respectivamente sustituidos dado el caso,
- 10 R² representa alquilo, alquenilo, alcoxialquilo o polialcoxialquilo respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno o ciano, o cicloalquilo, fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso,
- R³, R⁴ y R⁵ representan independientemente uno de otro alquilo, alcoxi, alquilamino, dialquilamino, alquiltio, alqueniltio o cicloalquiltio respectivamente sustituidos
- 15 dado el caso con halógeno, o fenilo, bencilo, fenoxi o feniltio respectivamente sustituidos dado el caso,
- R⁶ y R⁷ representan independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alcoxi, alcoxialquilo respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno o ciano, fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso, o
- 20 forman junto con el átomo de N al que están unidos un ciclo que contiene dado el caso oxígeno o azufre y dado el caso sustituido.

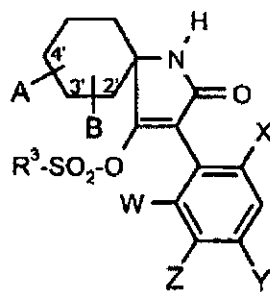
Los compuestos de fórmula (I) también pueden estar presentes, en función del tipo de sustituyentes, como isómeros ópticos o mezclas isoméricas, en distinta composición, que dado el caso se pueden separar de distintas forma y manera. Tanto

25 los isómeros puros como también las mezclas isoméricas, su preparación y uso así

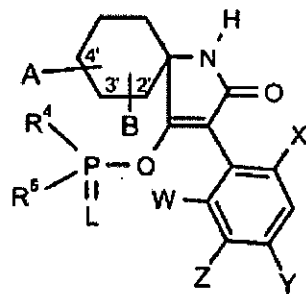
como estos agentes que los contienen son objeto de la presente invención. A continuación, sin embargo, se habla siempre para simplificar de compuestos de fórmula (I), aunque se entienden tanto los compuestos puros como dado el caso también mezclas con distintas proporciones de compuestos isoméricos.

5 Incluyendo los distintos significados (a), (b), (c), (d), (e), (f) y (g) del grupo G proporcionan las siguientes estructuras principales (I-a) a (I-g):

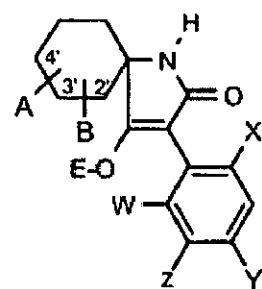




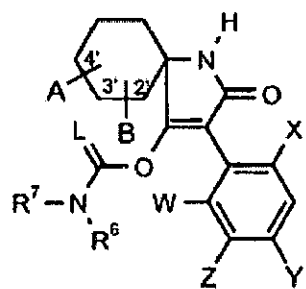
(I-d)



(I-e)



(I-f)



(I-g)

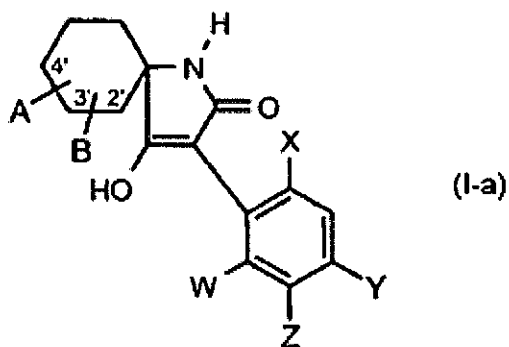
en las que

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

anteriormente.

Además se ha encontrado que se obtienen los nuevos compuestos de fórmula (I) según los procedimientos descritos a continuación:

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

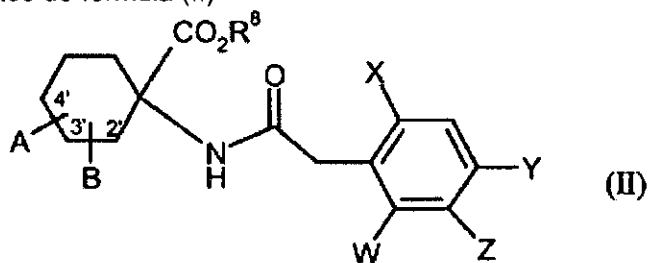


en la que

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

si se condensan intramolecularmente

compuestos de fórmula (II)



en la que

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

y

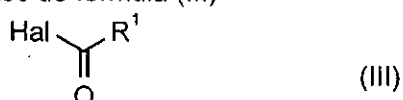
R^8 representa alquilo (preferiblemente alquilo C_1-C_6),

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

Además se encontró que se obtienen

- (B) los compuestos de la fórmula (I-b) anteriormente mostrada, en la que R^1 , A, B, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente, si se hacen reaccionar compuestos de la fórmula (I-a) anteriormente mostrada, en la que A, B, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente, respectivamente

- 5 (α) con compuestos de fórmula (III)



en la que

R^1 tiene el significado dado anteriormente y

Hal representa halógeno (especialmente cloro o bromo)

- 10 o

- (β) con anhídridos de ácido carboxílico de fórmula (IV)



en la que

R^1 tiene el significado dado anteriormente,

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

- (C) los compuestos de la fórmula (I-c) anteriormente mostrada, en la que R^2 , A, B, M, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente y L representa oxígeno, si se hacen reaccionar compuestos de fórmula (I-a) anteriormente mostrada, en la que A, B, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente, respectivamente

20

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



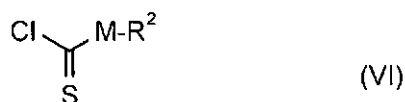
en la que

R^2 y M tienen los significados dados anteriormente,

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

- 5 (D) los compuestos de la fórmula (I-c) anteriormente mostrada, en la que R^2 , A, B, M, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente y L representa azufre, si se hacen reaccionar compuestos de la fórmula (I-a) anteriormente mostrada, en la que A, B, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente, respectivamente

10 con ésteres de ácido cloromonotiofórmico o ésteres de ácido cloroditiofórmico de fórmula (VI)



en la que

M y R^2 tienen los significados dados anteriormente,

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

- (E) los compuestos de la fórmula (I-d) anteriormente mostrada, en la que R^3 , A, B, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente, si se hacen reaccionar compuestos de la fórmula (I-a) anteriormente mostrada, en la que A, B, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente, respectivamente
- 20 con cloruros de ácido sulfónico de fórmula (VII)

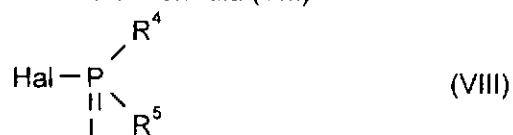


en la que

R^3 tiene el significado dado anteriormente,

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

- (F) los compuestos de la fórmula (I-e) anteriormente mostrada, en la que L, R⁴, R⁵, A, B, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente, si se hacen reaccionar compuestos de la fórmula (I-a) anteriormente mostrada, en la que A, B, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente, respectivamente con compuestos de fósforo de fórmula (VIII)



en la que

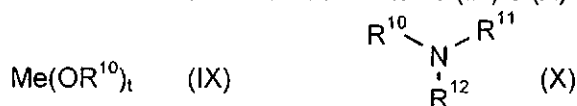
L, R⁴ y R⁵ tienen los significados dados anteriormente y

Hal representa halógeno (especialmente cloro o bromo),

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

- (G) los compuestos de la fórmula (I-f) anteriormente mostrada, en la que E, A, B, W, X, Y, y Z tienen los significados dados anteriormente, si se hacen reaccionar compuestos de fórmula (I-a), en la que A, B, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente, respectivamente

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



en las que

Me representa un metal mono- o divalente (preferiblemente un metal alcalino o alcalinotérreo como litio, sodio, potasio, magnesio o calcio),

t representa el número 1 ó 2, y

R^{10} , R^{11} , R^{12} representan independientemente uno de otro hidrógeno o alquilo (preferiblemente alquilo C_1-C_8),

dado el caso en presencia de un diluyente,

- (H) los compuestos de la fórmula (I-g) anteriormente mostrada, en la que L , R^6 , R^7 ,
 5 A, B, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente, si se hacen reaccionar compuestos de la fórmula (I-a) anteriormente mostrada, en la que A, B, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente, respectivamente
- (α) con isocianatos o isotiocianatos de fórmula (XI)



10 en la que

R^6 y L tienen los significados dados anteriormente,

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

- (β) con cloruros de ácido carbámico o cloruros de ácido tiocarbámico de
 15 fórmula (XII)

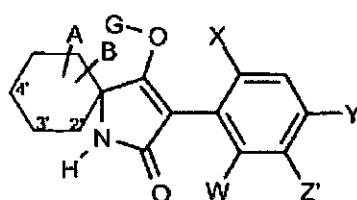


en la que

L , R^6 y R^7 tienen los significados dados anteriormente,

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

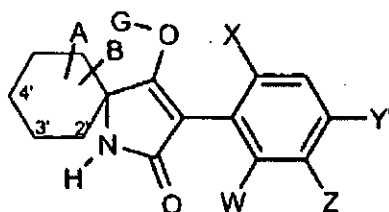
- (Iα) los compuestos de las fórmulas (I-a) a (I-g) anteriormente mostradas, en las
 que A, B, G, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente, si se
 acoplan compuestos de fórmulas (I-a') a (I-g') en las que A, B, G, W, X e Y
 tienen el significado dado anteriormente y Z' representa bromo o yodo



(I-a' a I-g')

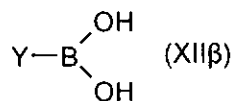
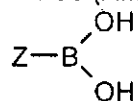
y

- (Iβ) los compuestos de las fórmulas (I-a) a (I-g) anteriormente mostradas, en las que A, B, G, W, X, Y y Z tienen el significado dado anteriormente, si se acoplan compuestos de fórmulas (I-a'') a (I-g'') en las que A, B, G, W, X e Y tienen el significado dado anteriormente e Y' representa preferiblemente bromo o yodo



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

- 10 con derivados de (Het)-arilo que se pueden acoplar, por ejemplo, ácidos fenilborónicos, de fórmulas (XIIIα) y (XIIIβ)



- o sus ésteres en presencia de un disolvente, en presencia de un catalizador (por ejemplo, complejos de Pd) y en presencia de una base (por ejemplo, carbonato de sodio, fosfato de potasio).

Además se ha encontrado que los nuevos compuestos de fórmula (I) presentan una buena actividad como plaguicidas, preferiblemente como insecticidas, acaricidas y herbicidas.

De forma sorprendente se ha encontrado ahora que determinados cetoenoles

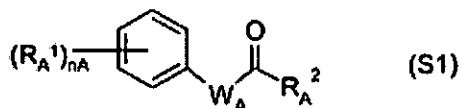
cíclicos, sustituidos, en aplicación conjunta con los compuestos mejoradores de la tolerancia por las plantas de cultivo (protectores/antídotos) adicionalmente descritos, reducen notablemente bien el daño de las plantas de cultivo y pueden usarse de forma especialmente ventajosa como preparados de combinación ampliamente eficaces para combatir selectivamente plantas indeseadas en cultivos de plantas útiles como, por ejemplo, en cereales, pero también maíz, soja y arroz.

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

- 10 (a') al menos un compuesto de fórmula (I), en la que A, B, G, W, X, Y y Z tienen el significado dado anteriormente
- y,
- (b') al menos un compuesto de mejora de la tolerancia por las plantas de cultivo (protector).

15 Los protectores se seleccionan preferiblemente del grupo constituido por:

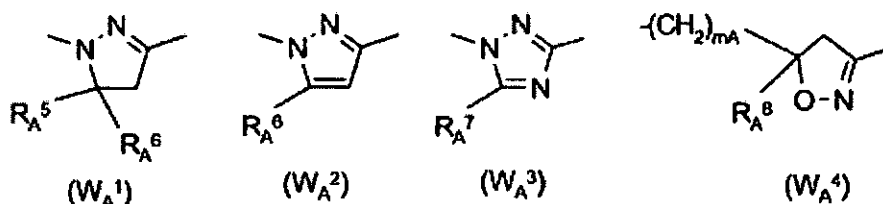
S1) compuestos de fórmula (S1),



presentando los símbolos e índices los siguientes significados:

- n_A es un número natural de 0 a 5, preferiblemente de 0 a 3;
- 20 R_A^1 es halógeno, alquilo (C_1 - C_4), alcoxi (C_1 - C_4), nitro o haloalquilo (C_1 - C_4);
- W_A es un resto heterocíclico divalente no sustituido o sustituido del grupo de heterociclos de cinco anillos parcialmente saturados o aromáticos con 1 a 3 heteroátomos de anillo del grupo de N y O, estando contenidos al menos un átomo de N y como máximo un átomo de O en el anillo, preferiblemente un

resto del grupo (W_A^1) a (W_A^4),



m_A es 0 ó 1;

R_A^2 es OR_A^3 , SR_A^3 o $NR_A^3R_A^4$ o un heterociclo de 3 a 7 miembros saturado o insaturado con al menos un átomo de N y hasta 3 heteroátomos, preferiblemente del grupo de O y S, que está unido por el átomo de N con el grupo carbonilo en (S1) y está no sustituido o sustituido con restos del grupo de alquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4) o fenilo dado el caso sustituido, preferiblemente un resto de fórmula OR_A^3 , NHR_A^4 o $N(CH_3)_2$, particularmente de fórmula OR_A^3 ;

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

R_A^4 es hidrógeno, alquilo (C_1-C_6), alcoxi (C_1-C_6) o fenilo sustituido o no sustituido;

15 R_A^5 es H, alquilo (C_1-C_8), haloalquilo (C_1-C_8), alcoxi (C_1-C_4)-alquilo (C_1-C_8), ciano o $COOR_A^9$, en la que R_A^9 es hidrógeno, alquilo (C_1-C_8), haloalquilo (C_1-C_8), alcoxi (C_1-C_4)-alquilo (C_1-C_4), hidroxialquilo (C_1-C_6), cicloalquilo (C_3-C_{12}) o trialquil (C_1-C_4)-sililo;

R_A^6 , R_A^7 , R_A^8 son igual o distintamente hidrógeno, alquilo (C_1-C_6), haloalquilo (C_1-C_6), cicloalquilo (C_3-C_{12}) o fenilo sustituido o no sustituido;

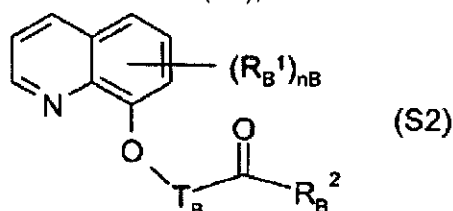
preferiblemente:

20 a) compuestos del tipo de ácido diclorofenilpirazolin-3-carboxílico ($S1^a$), preferiblemente compuestos como 1-(2,4-diclorofenil)-5-(etoxicarbonil)-5-metil-2-pirazolin-3-carboxílico, éster etílico del ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-

- (etoxycarbonil)-5-metil-2-pirazolin-3-carboxílico (S1-1) ("mefenpir-dietilo"), y compuestos relacionados como se describen en el documento WO-A-91/07874;
- 5 b) derivados de ácido diclorofenilpirazolcarboxílico (S1^b), preferiblemente compuestos como éster etílico del ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-metil-pirazol-3-carboxílico (S1-2), éster etílico del ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-isopropil-pirazol-3-carboxílico (S1-3), éster etílico del ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-(1,1-dimetil-etil)pirazol-3-carboxílico (S1-4) y compuestos relacionados, como se describen en los documentos EP-A-333 131 y EP-A-269 806;
- 10 c) derivados de ácido 1,5-difenilpirazol-3-carboxílico (S1^c), preferiblemente compuestos como éster etílico del ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-fenilpirazol-3-carboxílico (S1-5), éster metílico del ácido 1-(2-clorofenil)-5-fenilpirazol-3-carboxílico (S1-6) y compuestos relacionados como se describen por ejemplo en el documento EP-A-268554;
- 15 d) compuestos del tipo de ácido triazolcarboxílicos (S1^d), preferiblemente compuestos como fenclorazol (éster etílico), es decir éster etílico del ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-triclorometil-(1H)-1,2,4-triazol-3-carboxílico (S1-7), y compuestos relacionados como se describen en los documentos EP-A- 174 562 y EP-A-346 620;
- 20 e) compuestos del tipo de ácido 5-bencil- o 5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxílico o de ácido 5,5-difenil-2-isoxazolin-3-carboxílico (S1^e), preferiblemente compuestos como éster etílico del ácido 5-(2,4-diclorobencil)-2-isoxazolin-3-carboxílico (S1-8) o éster etílico del ácido 5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxílico (S1-9) y compuestos relacionados como se describen en el documento WO-A-91/08202
- 25 o bien ácido 5,5-difenil-2-isoxazolin-carboxílico (S1-10) o éster etílico del ácido

5,5-difenil-2-isoxazolin-carboxílico (S1-11) ("isoxadifén-etilo") o el éster -n-propílico (S1-12) o el éster etílico del ácido 5-(4-fluorofenil)-5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxílico (S1-13), como se describen en la solicitud de patente WO-A-95/07897.

- 5 S2) derivados de quinolina de fórmula (S2),



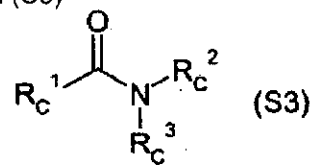
presentando los símbolos e índices los siguientes significados:

- 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, preferiblemente de 0 a 3;
- 10 R_B^2 es OR_B^3 , SR_B^3 o $NR_B^3R_B^4$ o un heterociclo de 3 a 7 miembros saturado o insaturado con al menos un átomo de N y hasta 3 heteroátomos, preferiblemente del grupo de O y S, que está unido por el átomo de N con el grupo carbonilo en (S2) y está no sustituido o sustituido con restos del grupo de alquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4), o fenilo dado el caso sustituido,
- 15 preferiblemente un resto de fórmula OR_B^3 , NHR_B^4 o $N(CH_3)_2$, particularmente de fórmula OR_B^3 ;
- R_B^3 es hidrógeno o un resto hidrocarburo alifático no sustituido o sustituido, preferiblemente con un total de 1 a 18 átomos de C;
- R_B^4 es hidrógeno, alquilo (C_1-C_6), alcoxi (C_1-C_6) o fenilo sustituido o no sustituido;
- 20 T_B es una cadena de alcanodiilo (C_1 o C_2), que está no sustituida o sustituida con uno o dos restos alquilo (C_1-C_4) o con [alcoxi (C_1-C_3)]-carbonilo;

preferiblemente:

- a) compuestos del tipo de ácido 8-quinolinoxiacético (S2^a), preferiblemente éster (1-metilhexílico) del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético ("cloquintocet-mexilo") (S2-1), éster (1,3-dimetil-but-1-ílico) del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (S2-2), éster 4-aliloxi-butilico del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (S2-3), éster 1-aliloxi-prop-2-ílico del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (S2-4), éster etílico del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (S2-5), éster metílico del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (S2-6), éster alílico del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (S2-7), éster 2-(2-propiliden-iminoxi)-1-etílico del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (S2-8), éster 2-oxo-prop-1-ílico del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (S2-9) y compuestos relacionados como se describen en los documentos EP-A-86 750, EP-A-94 349 y EP-A-191 736 o EP-A-O 492 366, así como ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (S2-10), cuyos hidratos y sales, por ejemplo sus sales de litio, sodio, potasio, calcio, magnesio, aluminio, hierro, amonio, amonio cuaternario, sulfonio o fosfonio se describen en el documento WO-A-2002/34048;
- b) compuestos del tipo de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)malónico (S2^b), preferiblemente compuestos como éster dietílico del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)malónico, éster dialílico del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)malónico, éster metil-etílico del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)malónico y compuestos relacionados como se describe en el documento EP-A-0 582 198.

S3) compuestos de fórmula (S3)



presentando los símbolos e índices los siguientes significados:

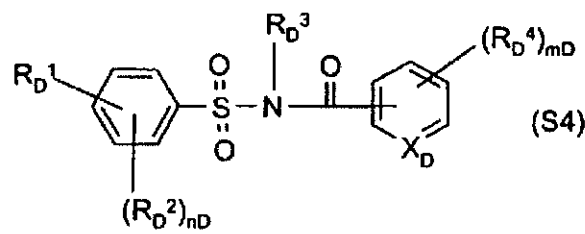
Rc¹ es alquilo (C₁-C₄), haloalquilo (C₁-C₄), alqueno (C₂-C₄), haloalqueno (C₂-C₄), cicloalquilo (C₃-C₇), preferiblemente diclorometilo;

Rc², Rc³ son igual o distintamente hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), alqueno (C₂-C₄), alquino (C₂-C₄), haloalquilo (C₁-C₄), haloalqueno (C₂-C₄), alquil (C₁-C₄)-carbamoil-alquilo (C₁-C₄), alqueno (C₂-C₄)-carbamoil-alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄)-alquilo (C₁-C₄), dioxolanil-alquilo (C₁-C₄), tiazolilo, furilo, furilalquilo, tienilo, piperidilo, fenilo sustituido o no sustituido, o Rc² y Rc³ forman juntos un anillo heterocíclico sustituido o no sustituido, preferiblemente un anillo de oxazolidina, tiazolidina, tiazolidina, piperidina, morfolina, hexahidropirimidina o benzoxazina;

10 preferiblemente:

principios activos del tipo de dicloroacetamidas, que se usan frecuentemente como protectores de precursores (protectores efectivos en suelo) como, por ejemplo, "dicloromida" (N,N-dialil-2,2-dicloroacetamida) (S3-1), "R-29148" (3-dicloroacetil-2,2,5-trimetil-1,3-oxazolidina) de la compañía Stauffer (S3-2), "R-28725" (3-dicloroacetil-2,2,-dimetil-1,3-oxazolidina) de la compañía Stauffer (S3-3), "benoxacor" (4-dicloroacetil-3,4-dihidro-3-metil-2H-1,4-benzoxazina) (S3-4), "PPG-1292" (N-alil-N-[(1,3-dioxolan-2-il)-metil]-dicloroacetamida) de la compañía PPG Industries (S3-5), "DKA-24" (N-alil-N-alilaminocarbonil-metil-dicloroacetamida) de la compañía Sagro-Chem (S3-6), "AD-67" o "MON 4660" (3-dicloroacetil-1-oxa-3-aza-espiro[4,5]decano) de la compañía Nitrokemia o Monsanto (S3-7), "TI-35" (1-dicloroacetil-azepán) de la compañía TRI-Chemical RT (S3-8), "diclonón" (diclonón) o "BAS145138" o "LAB145138" (S3-9) (3-dicloroacetil-2,5,5-trimetil-1,3-diazabicyclo[4.3.0]nonano) de la compañía BASF, "furilazol" o "MON 13900" ((RS)-3-dicloroacetil-5-(2-furil)-2,2-dimetil-oxazolidina) (S3-10); así como su isómero (R) (S3-11).

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



presentando los símbolos e índices los siguientes significados:

- X_D es CH o N;
- 5 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), alquil (C_1-C_4)-sulfonilo, alcoxi (C_1-C_4)-carbonilo o alquil (C_1-C_4)-carbonilo;
- R_D^3 es hidrógeno, alquilo (C_1-C_4), alquenilo (C_2-C_4) o alquinilo (C_2-C_4);
- 10 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, alquil (C_1-C_4)-tio, alquil (C_1-C_4)-sulfonilo, alquil (C_1-C_4)-sulfonilo, alcoxi (C_1-C_4)-carbonilo o alquil (C_1-C_4)-carbonilo;
- R_D^5 es hidrógeno, alquilo (C_1-C_6), cicloalquilo (C_3-C_6), alquenilo (C_2-C_6), alquinilo (C_2-C_6), cicloalquenilo (C_5-C_6), fenilo o heterociclilo de 3 a 6 miembros que
- 15 contienen v_D heteroátomos del grupo de nitrógeno, oxígeno y azufre, estando sustituidos los siete restos recién citados con v_D sustituyentes del grupo de halógeno, alcoxi (C_1-C_6), haloalcoxi (C_1-C_6), alquil (C_1-C_2)-sulfonilo, alquil (C_1-C_2)-sulfonilo, cicloalquilo (C_3-C_6), alcoxi (C_1-C_4)-carbonilo, alquil (C_1-C_4)-carbonilo y fenilo y en el caso de restos cíclicos también alquilo (C_1-C_4) y
- 20 haloalquilo (C_1-C_4),
- R_D^6 es hidrógeno, alquilo (C_1-C_6), alquenilo (C_2-C_6) o alquinilo (C_2-C_6), estando

sustituidos los tres restos recién citados con v_D restos del grupo de halógeno, hidroxilo, alquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4) y alquil (C_1-C_4)-tio, o

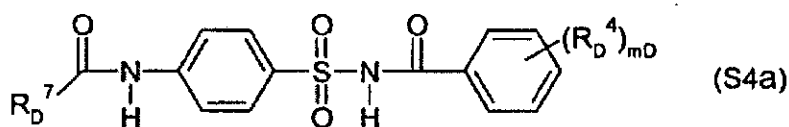
R_D^5 y R_D^6 junto con el átomo de nitrógeno que los porta forma un resto pirrolidinilo o piperidinilo;

- 5 R_D^7 es hidrógeno, alquil (C_1-C_4)-amino, dialquil (C_1-C_4)-amino, alquilo (C_1-C_6), cicloalquilo (C_3-C_6), estando sustituidos los 2 restos recién citados con v_D sustituyentes del grupo de halógeno, alcoxi (C_1-C_4), haloalcoxi (C_1-C_6) y alquil (C_1-C_4)-tio y en el caso de restos cíclicos también alquilo (C_1-C_4), y haloalquilo (C_1-C_4);

- 10 n_D es 0, 1 ó 2;
 m_D es 1 ó 2;
 v_D es 0, 1, 2 ó 3;

de estos se prefieren compuestos del tipo de N-acilsulfonamidas, por ejemplo, de fórmula siguiente ($S4^a$), que son conocidos, por ejemplo, del documento WO-A-

15 97/45016



en la que significan

- R_D^7 alquilo (C_1-C_6), cicloalquilo (C_3-C_6), estando sustituidos los 2 restos recién citados con v_D sustituyentes del grupo de halógeno, alcoxi (C_1-C_4), haloalcoxi (C_1-C_6), y alquil (C_1-C_4)-tio y en el caso de restos cíclicos también alquilo (C_1-C_4), y haloalquilo (C_1-C_4),
- 20

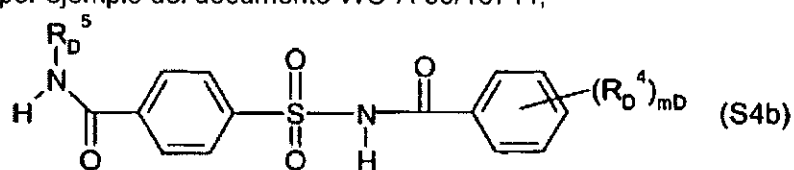
R_D^4 halógeno, alquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4), CF_3 ;

m_D 1 ó 2;

v_D es 0, 1, 2 ó 3;

así como

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



5 por ejemplo aquellas en las que

R_D^5 = ciclopropilo y $(R_D^4) = 2\text{-OMe}$ ("cipro-sulfamida", S4-1),

R_D^5 = ciclopropilo y $(R_D^4) = 5\text{-Cl-2-OMe}$ (S4-2),

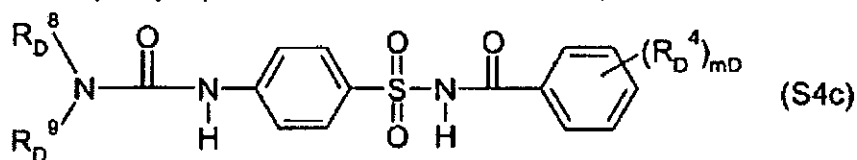
R_D^5 = etilo y $(R_D^4) = 2\text{-OMe}$ (S4-3),

R_D^5 = isopropilo y $(R_D^4) = 5\text{-Cl-2-OMe}$ (S4-4) y

10 R_D^5 = isopropilo y $(R_D^4) = 2\text{-OMe}$ (S4-5)

así como

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



15 en la que significan

R_D^8 y R_D^9 independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo ($C_1\text{-}C_8$), cicloalquilo ($C_3\text{-}C_8$), alquenilo ($C_3\text{-}C_6$), alquinilo ($C_3\text{-}C_6$),

R_D^4 halógeno, alquilo ($C_1\text{-}C_4$), alcoxi ($C_1\text{-}C_4$), CF_3

m_D 1 ó 2;

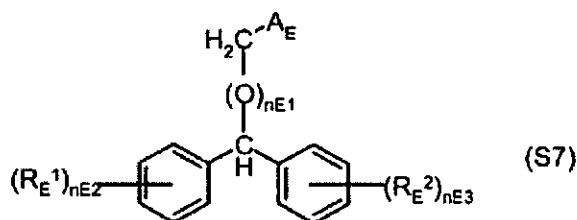
20 por ejemplo

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 compuestos hidroxiaromáticos y de derivados de ácido carboxílico aromáticos-alifáticos (S5), por ejemplo éster etílico del ácido 3,4,5-triacetoxibenzoico, ácido 3,5-dimetoxi-4-hidroxibenzoico, ácido 3,5-dihidroxibenzoico, ácido 4-hidroxisalicílico, ácido 4-fluorosalicílico, ácido 2-hidroxicinámico, 1,2-dihidro-2-oxo-6-trifluorometilpiridin-3-carboxamida, ácido 2,4-diclorocinámico, como se describen en los documentos WO-A-2004/084631, WO-A-2005/015994, WO-A-2005/016001.
- 10 S6) Principios activos de la clase de 1,2-dihidroquinoxalin-2-onas (S6), por ejemplo 1-metil-3-(2-tienil)-1,2-dihidroquinoxalin-2-ona, 1-metil-3-(2-tienil)-1,2-dihidroquinoxalin-2-tiona, clorhidrato de 1-(2-aminoetil)-3-(2-tienil)-1,2-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-dihidro-quinoxalin-2-ona, como se describen en el documento WO-A-2005/112630.
- 15 S7) Compuestos de fórmula (S7), como se describen en el documento WO-A-1998/38856



presentando los símbolos e índices los siguientes significados:

- 20 R_E^1, R_E^2 son independientemente uno de otro halógeno, alquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4), haloalquilo (C_1-C_4), alquil (C_1-C_4)-amino, dialquil (C_1-C_4)-amino, nitro;
- A_E es $COOR_E^3$ o $COSR_E^4$

R_E^3, R_E^4 son independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo (C_1-C_4), alquenilo (C_2-C_6), alquinilo (C_2-C_4), cianoalquilo, haloalquilo (C_1-C_4), fenilo, nitrofenilo, bencilo, halobencilo, piridinilalquilo y alquilamonio,

n_E^1 es 0 ó 1

5 n_E^2, n_E^3 son independientemente uno de otro 0, 1 ó 2,

preferiblemente:

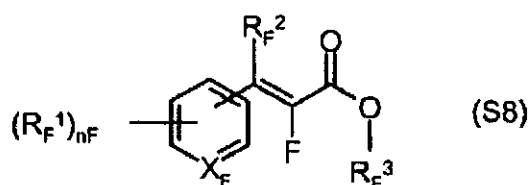
ácido difenilmetoxiacético,

éster etílico del ácido difenilmetoxiacético,

éster metílico del ácido difenilmetoxiacético (nº de registro CAS 41858-19-9)

10 (S7-1).

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



en la que significan

15 X_F CH o N,

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

para el caso de que $X_F=CH$, un número entero de 0 a 5,

R_F^1 halógeno, alquilo (C_1-C_4), haloalquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4), haloalcoxi (C_1-C_4), nitro, alquil (C_1-C_4)-tio, alquil (C_1-C_4)-sulfonilo, alcoxi (C_1-C_4)-carbonilo, fenilo
20 dado el caso sustituido, fenoxi dado el caso sustituido,

R_F^2 hidrógeno o alquilo (C_1-C_4),

R_F^3 hidrógeno, alquilo (C_1-C_8), alquenilo (C_2-C_4), alquenilo (C_2-C_4) o arilo, estando cualquiera de los restos que contienen C citados previamente no sustituidos o

sustituidos con uno o varios, preferiblemente hasta tres restos iguales o distintos del grupo constituido por halógeno y alcoxi; o sus sales,

preferiblemente compuestos en los que significan

X_F CH_3 ,

5 n_F un número entero de 0 a 2 ,

R_F^1 halógeno, alquilo (C_1-C_4), haloalquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4), haloalcoxi (C_1-C_4),

R_F^2 hidrógeno o alquilo (C_1-C_4),

R_F^3 hidrógeno, alquilo (C_1-C_8), alquenilo (C_2-C_4), alquinilo (C_2-C_4), o arilo, estando cualquiera de los restos que contienen C citados previamente no sustituidos o

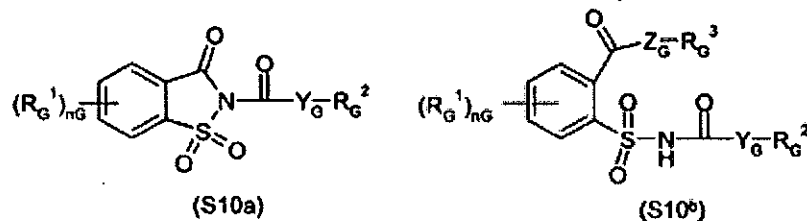
10 sustituidos con uno o varios, preferiblemente hasta tres restos iguales o distintos, constituidos por halógeno y alcoxi, o sus sales.

S9) Principios activos de la clase de 3-(5-tetrazolilcarbonil)-2-quinolonas (S9), por ejemplo 1,2-dihidro-4-hidroxi-1-etil-3-(5-tetrazolilcarbonil)-2-quinolona (nº de registro CAS 219479-18-2), 1,2-dihidro-4-hidroxi-1-metil-3-(5-tetrazolil-carbonil)-2-quinolona (nº de registro CAS 95855-00-8), como se describen en

15 el documento WO-A-1999/000020.

S10) Compuestos de fórmulas (S10^a) o (S10^b)

como se describen en los documentos WO-A-2007/023719 y WO-A-2007/023764



20 en la que significan

R_G^1 halógeno, alquilo (C_1-C_4), metoxi, nitro, ciano, CF_3 , OCF_3

Y_G , Z_G independientemente uno de otro O o S,

- n_G un número entero de 0 a 4,
 R_G alquilo (C_1-C_{16}), alquenilo (C_2-C_6), cicloalquilo (C_3-C_6), arilo; bencilo, halogenobencilo,
 R_G^3 hidrógeno o alquilo (C_1-C_6).

- 5 S11) Principios activos del tipo de compuestos de oxiimino (S11), que se conocen como agentes desinfectantes de semilla como, por ejemplo "oxabetrinilo" ((Z)-1,3-dioxolan-2-ilmetoxiimino(fenil)acetonitrilo) (S11-1), que se conoce como protector de desinfección de semilla para mijo frente a daños por metolaclor,
- 10 "fluxofenim" (1-(4-clorofenil)-2,2,2-trifluoro-1-etanon-0-(1,3-dioxolan-2-ilmetil)-oxima) (S11-2), que se conoce como protector de desinfección de semilla para mijo frente a daños por metolaclor, y "ciometrinilo" o "CGA-43089" ((Z)-cianometoxiimino(fenil)acetonitrilo) (S11-3), que se conoce como protector de desinfección de semilla para mijo frente a
- 15 daños por metolaclor.
- S12) Principios activos de la clase de isotiocromanonas (S12) como, por ejemplo, [(3-oxo-1H-2-benzotipiran-4(3H)-iliden)metoxi]acetato de metilo (nº de registro CAS 205121-04-6) (S12-1) y compuestos relacionados del documento WO-A-1998/13361.
- 20 S13) Uno o varios compuestos del grupo de (S13): "anhidrido naftálico" (anhidrido del ácido 1,8-naftalindicarboxílico) (S13-1), que se conoce como protector de desinfección de semilla para maíz frente a daños por herbicidas de tiocarbamato,
- "fenclorim" (4,6-dicloro-2-fenilpirimidina) (S13-2), que se conoce como
- 25 protector para pretilaclor en arroz sembrado,

- "flurazol" (2-cloro-4-trifluorometil-1,3-tiazol-5-carboxilato de bencilo) (S13-3), que se conoce como protector de desinfección de semilla para mijo frente a daños por alaclor y metolaclor,
- "CL 304415" (nº de registro CAS 31541-57-8) (ácido 4-carboxi-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-acético) (S 13-4) de la compañía American Cyanamid, que se conoce como protector para maíz frente a daños por imidazolinonas,
- "MG 191" (nº de registro CAS 96420-72-3) (2-diclorometil-2-metil-1,3-dioxolano) (S13-5) de la compañía Nitrokemia, que se conoce como protector para maíz,
- "MG-838" (nº de registro CAS 133993-74-5) (1-oxa-4-azaespiro[4.5]decano-4-carboditioato de 2-propenilo) (S13-6) de la compañía Nitrokemia,
- "disulfotón" (S-2-etiltioetil fosforoditioato de O,O-dietilo) (S13-7),
- "dietolato" (O-fenilfosforotioato de O,O-dietilo) (S13-8),
- "mefenato" (metilcarbarnato de 4-clorofenilo) (S13-9).
- 15 S14) Principios activos que presentan además de un efecto herbicida frente a plantas dañinas también efecto protector en plantas de cultivo como arroz como, por ejemplo, "dimepiperato" o "MY-93" (S-1-metil-1-feniletil-piperidin-1-carbotioato), que se conoce como protector para arroz frente a daños del herbicida molinato,
- 20 "daimurón" o "SK 23" (1-(1-metil-1-feniletil)-3-p-tolil-urea), que se conoce como protector para arroz frente a daños del herbicida imazosulfurón,
- "cumilurón" = "JC-940" (3-(2-clorofenilmetil)-1-(1-metil-1-fenil-etil)urea, véase el documento JP-A-60087254), que se conoce como protector para arroz frente a daños de algunos herbicidas,
- 25 "metoxifenona" o "NK 049" (3,3'-dimetil-4-metoxi-benzofenona), que se conoce

como protector para arroz frente a daños de algunos herbicidas,

"CSB" (1-bromo-4-(clorometilsulfonil)benceno) de Kumiai, (nº de registro CAS 54091-06-4), que se conoce como protector frente a daños de algunos herbicidas en arroz.

- 5 S15) Principios activos que se usan como herbicidas pero que presentan también efecto protector en plantas de cultivo, por ejemplo
- ácido (2,4-diclorofenoxi)acético (2,4-D),
- ácido (4-clorofenoxi)acético,
- ácido (R,S)-2-(4-cloro-o-toliloxi)propiónico (mecoprop),
- 10 ácido 4-(2,4-diclorofenoxi)butírico (2,4-DB),
- ácido (4-cloro-o-toliloxi)acético (MCPA),
- ácido 4-(4-cloro-o-toliloxi)butírico,
- ácido 4-(4-clorofenoxi)butírico,
- ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzoico (dicamba),
- 15 3,6-dicloro-2-metoxibenzoato de 1-(etoxicarbonil)etilo (lactidiclor-etilo).

Como el compuesto de mejora de la tolerancia por las plantas de cultivo [componente (b')], se prefieren en la mayoría de los casos cloquintocet-mexil, fenclorazol-etilo, isoxadifén-etilo, mefenpir-dietilo, fenclorim, cumilurón, S4-1, S4-5, siendo especialmente destacados cloquintocet-mexil y mefenpir-dietil.

- 20 Se ha encontrado ahora de forma sorprendente que las combinaciones de principios activos anteriormente definidas de compuestos de fórmula general (I) y protectores (antídotos) del grupo (b') anteriormente citado presentan una actividad herbicida especialmente alta con muy buena tolerancia por las plantas útiles y se pueden usar en distintos cultivos, especialmente en cereales (sobre todo trigo), pero
- 25 también en soja, patatas, maíz y arroz para combatir selectivamente malas hierbas.

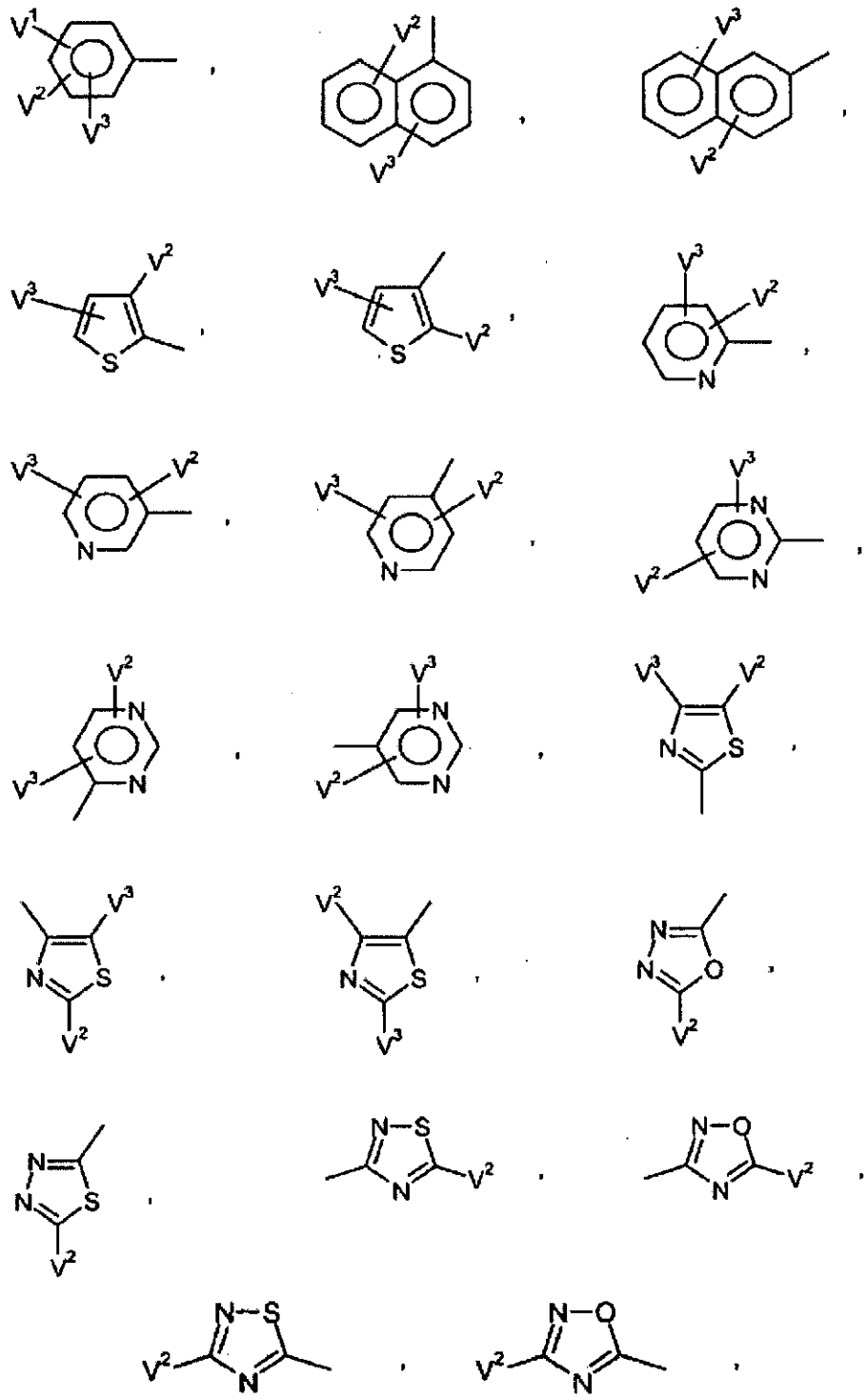
A este respecto, ha de considerarse sorprendente que a partir de una pluralidad de protectores o antidotos conocidos que son capaces de antagonizar el efecto dañino de un herbicida sobre las plantas de cultivo, sólo los compuestos anteriormente citados del grupo (b') sean capaces de anular casi completamente el efecto dañino de compuestos de fórmula (I) sobre las plantas de cultivo sin perjudicar a este respecto de forma relevante la actividad herbicida frente a malas hierbas.

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

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

- W representa preferiblemente hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆; cicloalquilo C₃-C₆, alcoxi C₁-C₆, halogenoalquilo C₁-C₄, halogenoalcoxi C₁-C₄ sustituidos dado el caso de una a dos veces con alquilo C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂, flúor, cloro, trifluorometilo o cicloalquilo C₃-C₆; o ciano,
- X representa preferiblemente halógeno, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆; cicloalquilo C₃-C₆, halogenoalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, alquenil C₃-C₆-oxi, alquil C₁-C₆-tio, alquil C₁-C₆-sulfinilo, alquil C₁-C₆-sulfonilo, halogenoalcoxi C₁-C₆, halogenoalquenil C₃-C₆-oxi sustituidos dado el caso de una a dos veces con alquilo C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂, flúor, cloro, trifluorometilo o cicloalquilo C₃-C₆; nitro o ciano,
- Y y Z representan preferiblemente independientemente uno de otro hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆; cicloalquilo C₃-C₆,

alcoxi C₁-C₆, halogenoalquilo C₁-C₆, halogenoalcoxi C₁-C₆, ciano, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆ sustituidos dado el caso de una a dos veces con alquilo C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂, flúor, cloro, trifluorometilo o cicloalquilo C₃-C₆; o representa uno de los restos (Het)-arilo



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

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

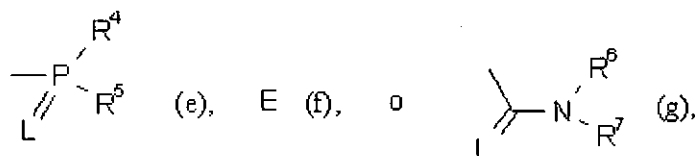
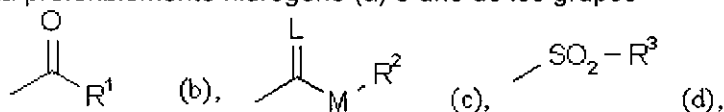
V² y V³ representan preferiblemente independientemente uno de otro hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, halogenoalquilo C₁-C₄ o halogenoalcoxi C₁-C₄,

A representa preferiblemente alcoxi C₁-C₆,

B representa preferiblemente alquilo C₁-C₆,

estando A y B unidos al mismo átomo de carbono,

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



en los que

E representa un ión metálico o un ión de amonio,

L representa oxígeno o azufre y

M representa oxígeno o azufre,

- 5
10
15
20
25
- R¹ representa preferiblemente alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₂₀, alcoxi C₁-C₈-alquilo C₁-C₈, alquil C₁-C₈-tio-alquilo C₁-C₈ o poli-alcoxi C₁-C₈-alquilo C₁-C₈ respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno o ciano o cicloalquilo C₃-C₈ sustituido dado el caso con halógeno, alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆, en el que dado el caso están reemplazados uno o dos grupos metileno no directamente adyacentes por oxígeno y/o azufre, representa fenilo sustituido dado el caso con halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, halogenoalquilo C₁-C₆, halogenoalcoxi C₁-C₆, alquil C₁-C₆-tio o alquil C₁-C₆-sulfonilo, representa fenil-alquilo C₁-C₆ sustituido dado el caso con halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, halogenoalquilo C₁-C₆ o halogenoalcoxi C₁-C₆, representa hetarilo de 5 ó 6 miembros sustituido dado el caso con halógeno o alquilo C₁-C₆ con uno o dos heteroátomos del grupo de oxígeno, azufre y nitrógeno, representa fenoxialquilo C₁-C₆ sustituido dado el caso con halógeno o alquilo C₁-C₆ o representa hetariloxi-alquilo C₁-C₆ de 5 ó 6 miembros sustituido dado el caso con halógeno, amino o alquilo C₁-C₆, con uno o dos heteroátomos del grupo de oxígeno, azufre y nitrógeno,
- R² representa preferiblemente alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₂₀, alcoxi C₁-C₈-alquilo C₂-C₈ o poli-alcoxi C₁-C₈-alquilo C₂-C₈ respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno o ciano, representa cicloalquilo C₃-C₈ sustituido dado el caso con halógeno, alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆ o

representa fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, halogenoalquilo C₁-C₆ o halogenoalcoxi C₁-C₆,

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

10 R⁴ y R⁵ representan preferiblemente independientemente uno de otro alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, alquil C₁-C₈-amino, di-(alquil C₁-C₈)amino, alquil C₁-C₈-tio o alquenil C₃-C₈-tio respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno o fenilo, fenoxi o feniltio respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno, nitro, ciano, alcoxi C₁-C₄, halogenoalcoxi C₁-C₄, alquil C₁-C₄-tio, halogenoalquil C₁-C₄-tio, alquilo C₁-C₄ o halogenoalquilo C₁-C₄,

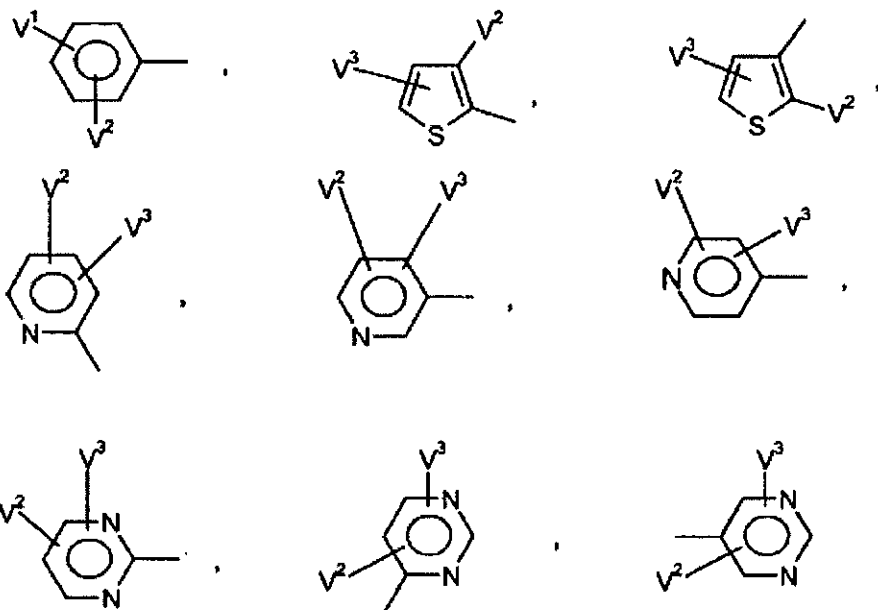
15 R⁶ y R⁷ representan preferiblemente independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₈, alcoxi C₁-C₈, alquenilo C₃-C₈ o alcoxi C₁-C₈-alquilo C₂-C₈ respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno o ciano, fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno,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

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

25 W representa con especial preferencia hidrógeno, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄,

alquenilo C_2-C_4 , alquinilo C_2-C_4 ; cicloalquilo C_3-C_6 , alcoxi C_1-C_4 , halogenoalquilo C_1-C_2 o halogenoalcoxi C_1-C_2 sustituidos dado el caso de una a dos veces con metilo, etilo, metoxi, flúor, cloro, trifluorometilo o ciclopropilo, X representa con especial preferencia cloro, bromo, yodo, alquilo C_1-C_4 , alquenilo C_2-C_4 , alquinilo C_2-C_4 ; cicloalquilo C_3-C_6 , alcoxi C_1-C_4 , halogenoalquilo C_1-C_4 , halogenoalcoxi C_1-C_4 sustituidos dado el caso una vez con metilo, etilo, metoxi, flúor, cloro, trifluorometilo o ciclopropilo; o ciano,

Y y Z representan con especial preferencia independientemente uno de otro hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo, alquilo C_1-C_4 , alquenilo C_2-C_4 , alquinilo C_2-C_4 ; cicloalquilo C_3-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , halogenoalquilo C_1-C_4 , halogenoalcoxi C_1-C_4 , ciano, alquenilo C_2-C_4 , alquinilo C_2-C_4 sustituidos dado el caso una vez metilo, etilo, metoxi, flúor, cloro, trifluorometilo o ciclopropilo; o uno de los restos (Het)-arilo,



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

V¹ representa con especial preferencia hidrógeno, flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₄, halogenoalquilo C₁-C₂, halogenoalcoxi C₁-C₂, nitro, ciano o fenilo respectivamente sustituido dado el caso de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, halogenoalquilo C₁-C₂, halogenoalcoxi C₁-C₂, nitro o ciano,

V² y V³ representan con especial preferencia independientemente uno de otro hidrógeno, flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, halogenoalquilo C₁-C₂ o halogenoalcoxi C₁-C₂,

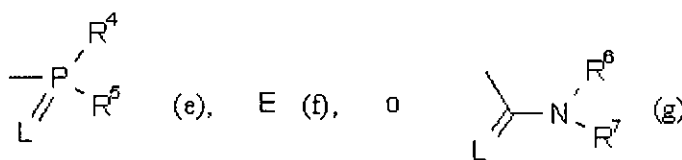
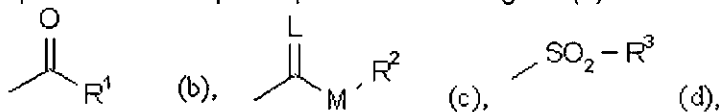
con la condición de que uno de los restos Y o Z represente uno de los restos (Het)arilo indicados,

A representa con especial preferencia alcoxi C₁-C₄,

B representa con especial preferencia alquilo C₁-C₄,

estando unidos A y B al mismo átomo de carbono,

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



en los que

E representa un ión metálico o un ión de amonio,

L representa oxígeno o azufre y

M representa oxígeno o azufre,

R¹ representa con especial preferencia alquilo C₁-C₁₆, alquenilo C₂-C₁₆, alcoxi C₁-

- C₆-alquilo C₁-C₄, alquil C₁-C₆-tio-alquilo C₁-C₄ o poli-alcoxi C₁-C₆-alquilo C₁-C₄ respectivamente sustituidos dado el caso de una a tres veces con flúor o cloro o cicloalquilo C₃-C₇ sustituido dado el caso de una a dos veces con flúor, cloro, alquilo C₁-C₅ o alcoxi C₁-C₅, en el que dado el caso están reemplazados uno o
- 5 dos grupos metileno no directamente adyacentes por oxígeno y/o azufre, representa fenilo sustituido dado el caso de una a tres veces con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, halogenoalquilo C₁-C₃, halogenoalcoxi C₁-C₃, alquil C₁-C₄-tio o alquil C₁-C₄-sulfonilo,
- 10 representa fenil-alquilo C₁-C₄ sustituido dado el caso de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, halogenoalquilo C₁-C₃ o halogenoalcoxi C₁-C₃,
- representa pirazolilo, tiazolilo, piridilo, pirimidilo, furanilo o tienilo respectivamente sustituidos dado el caso de una a dos veces con flúor, cloro, bromo o alquilo C₁-C₄,
- 15 representa fenoxi-alquilo C₁-C₅ sustituido dado el caso de una a dos veces con flúor, cloro, bromo o alquilo C₁-C₄ o
- representa piridiloxi-alquilo C₁-C₅, pirimidiloxi-alquilo C₁-C₅ o tiazoliloxi-alquilo C₁-C₅ respectivamente sustituidos dado el caso de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, amino o alquilo C₁-C₄,
- 20 R² representa con especial preferencia alquilo C₁-C₁₆, alquenilo C₂-C₁₆, alcoxi C₁-C₆-alquilo C₂-C₆ o poli-alcoxi C₁-C₆-alquilo C₂-C₆ respectivamente sustituidos dado el caso de una a tres veces con flúor o cloro,
- representa cicloalquilo C₃-C₇ sustituido dado el caso de una a dos veces con flúor, cloro, alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄ o
- 25 representa fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso de una a

tres veces con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₃, halogenoalquilo C₁-C₃ o halogenoalcoxi C₁-C₃,

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

R⁴ y R⁵ representan con especial preferencia independientemente uno de otro alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, alquil C₁-C₆-amino, di-(alquil C₁-C₆)amino, alquil C₁-C₆-tio o alquenil C₃-C₄-tio respectivamente sustituidos dado el caso de una a tres veces
10 con flúor o cloro o fenilo, fenoxi o feniltio respectivamente sustituidos dado el caso de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, nitro, ciano, alcoxi C₁-C₃, halogenoalcoxi C₁-C₃, alquil C₁-C₃-tio, halogenoalquil C₁-C₃-tio, alquilo C₁-C₃ o halogenoalquilo C₁-C₃,

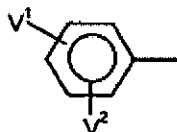
R⁶ y R⁷ representa con especial preferencia independientemente uno de otro
15 hidrógeno, alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, alcoxi C₁-C₆, alquenilo C₃-C₆ o alcoxi C₁-C₆-alquilo C₂-C₆ respectivamente sustituidos dado el caso de una a tres veces con flúor o cloro, fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso de una a tres veces con flúor, cloro, bromo, halogenoalquilo C₁-C₅, alquilo C₁-C₅ o alcoxi C₁-C₅, o juntos representan un resto alquilenos C₃-C₆
20 sustituido dado el caso con alquilo C₁-C₄, en el que dado el caso está reemplazado un grupo metileno por oxígeno o azufre.

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

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

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

Y y Z representan con muy especial preferencia independientemente unos de otros
5 hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo, metilo, etilo, vinilo, etinilo, propinilo, ciclopropilo, metoxi, trifluorometoxi, ciano o un resto fenilo,



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

V¹ representa con muy especial preferencia hidrógeno, flúor o cloro,

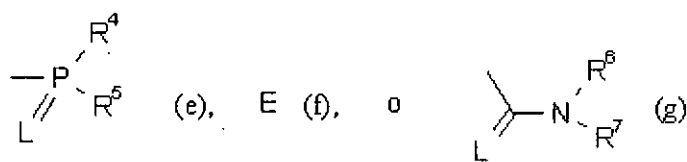
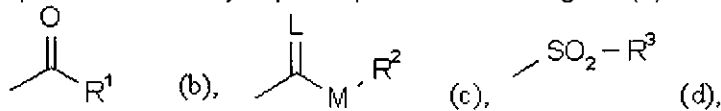
10 V² representa con muy especial preferencia hidrógeno, flúor, cloro, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, metoxi, etoxi o trifluorometilo,

A representa con muy especial preferencia metoxi, etoxi o propoxi,

B representa con muy especial preferencia metilo, etilo o propilo,

estando unidos A y B al mismo átomo de carbono, siendo preferidas la posición 3' o la
15 posición 4'.

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



en los que

E representa un ión metálico o un ión de amonio,

- L representa oxígeno o azufre y
- M representa oxígeno o azufre,
- R¹ representa con muy especial preferencia alquilo C₁-C₁₀, alquenilo C₂-C₁₀, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₂, alquil C₁-C₄-tio-alquilo C₁-C₂ respectivamente sustituidos
 5 dado el caso de una a tres veces con flúor o cloro o cicloalquilo C₃-C₆ sustituido dado el caso una vez con flúor, cloro, metilo, etilo o metoxi, representa fenilo sustituido dado el caso de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, metoxi, etoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi,
- 10 representa furanilo, tienilo o piridilo respectivamente sustituidos dado el caso una vez con cloro, bromo o metilo,
- R² representa con muy especial preferencia alquilo C₁-C₁₀, alquenilo C₂-C₁₀ o alcoxi C₁-C₄-alquilo C₂-C₄ respectivamente sustituidos dado el caso de una a tres veces con flúor o cloro
- 15 representa ciclopentilo o ciclohexilo
 o representa fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso de una a dos veces con flúor, cloro, ciano, nitro, metilo, etilo, metoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi,
- R³ representa con muy especial preferencia metilo, etilo, propilo o isopropilo
 20 respectivamente sustituidos dado el caso de una a tres veces con flúor o cloro, o fenilo respectivamente sustituido dado el caso una vez con flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, isopropilo, terc-butilo, metoxi, etoxi, isopropoxi, trifluorometilo, trifluorometoxi, ciano o nitro,
- R⁴ y R⁵ representan con muy especial preferencia independientemente uno de otro
 25 alcoxi C₁-C₄ o alquil C₁-C₄-tio o fenilo, fenoxi o feniltio respectivamente

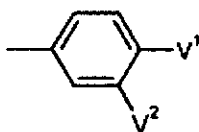
sustituídos dado el caso una vez con flúor, cloro, bromo, nitro, ciano, metilo, metoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi,

R^6 y R^7 representan con muy especial preferencia independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , cicloalquilo C_3-C_6 , alcoxi C_1-C_4 , alquenilo C_3-C_4 o
5 alcoxi C_1-C_4 -alquilo C_2-C_4 , fenilo respectivamente sustituido dado el caso de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, metilo, metoxi o trifluorometilo, o representan juntos un resto alquilenilo C_5-C_6 , en el que dado el caso está reemplazado un grupo metileno por oxígeno o azufre.

W representa con particular preferencia hidrógeno, cloro, bromo, metilo, etilo
10 o metoxi (de forma destacada hidrógeno, metilo o etilo),

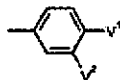
X representa con particular preferencia cloro, bromo, metilo, etilo, metoxi o etoxi,

Y y Z representa con particular preferencia independientemente uno de otro hidrógeno, cloro, bromo, metilo o el resto



15

en donde en este caso sólo uno de los restos Y o Z puede representar



V^1 representa con particular preferencia flúor o cloro,

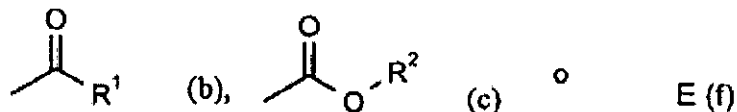
V^2 representa con particular preferencia hidrógeno, flúor o cloro (de forma
20 destacada hidrógeno),

A representa con particular preferencia metoxi o etoxi,

B representa con particular preferencia metilo, etilo o propilo,

estando unidos A y B al mismo átomo de carbono, siendo preferida la posición 4'.

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



en los que

E representa un ión metálico o un ión de amonio,

5 R^1 representa con particular preferencia alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_6$,

representa fenilo sustituido dado el caso una vez con cloro o representa tienilo (de forma destacada representa alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$)

10 R^2 representa con particular preferencia alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, alquenilo $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ o bencilo, (de forma destacada representa alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$).

Las definiciones o ilustraciones de restos generales o de intervalos preferidos anteriormente citadas pueden combinarse de forma discrecional entre sí, por tanto también entre los intervalos e intervalos preferidos respectivos. Son válidas para los productos finales así como para los productos de partida e intermedios

15 correspondientes.

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

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

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

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

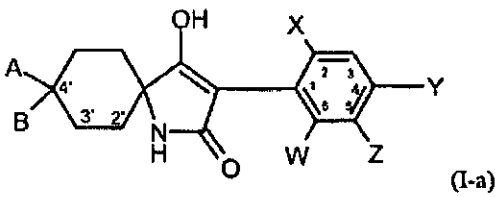
Son compuestos de fórmula (I) destacados aquellos en los que G representa
5 hidrógeno.

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

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

En particular, se citan aparte de los compuestos citados en los ejemplos de preparación los siguientes compuestos de fórmula (I-1-a):

Tabla 1



15

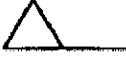
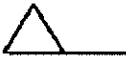
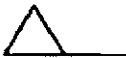
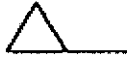
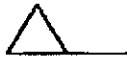
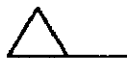
A	B	X	W	Y	Z
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H
OCH ₃	CH ₃	Br	H	H	H
OCH ₃	CH ₃	Cl	H	H	H
OCH ₃	CH ₃	CF ₃	H	H	H
OCH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	H	H
OCH ₃	CH ₃	Br	H	Cl	H

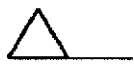
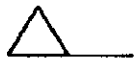
OCH ₃	CH ₃	Cl	H	Br	H
OCH ₃	CH ₃	Cl	H	Cl	H
OCH ₃	CH ₃	Cl	H	CH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	Cl	H
OCH ₃	CH ₃	Cl	Cl	H	H
OCH ₃	CH ₃	Cl	OCH ₃	H	H
OCH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃	H	H
OCH ₃	CH ₃	Cl	OC ₂ H ₅	H	H
OCH ₃	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H
OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H
OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H
OCH ₃	CH ₃	Br	CH ₃	Br	H
OCH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	Br	CH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	OC ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	Br	Br	CH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	Cl	Cl	CH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Br	H
OCH ₃	CH ₃	OCH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	H

OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	Br	Cl	CH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	Br	CH ₃	Cl	H
OCH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃	Br	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	H
OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	H
OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H
OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	H
OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	H
OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	Br	H
OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Br	H
OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	Br	CH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	Cl	Cl	H
OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	Br	Br	H
OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	Cl	Br	H
OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	Br	Cl	H
OCH ₃	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	Cl	H
OCH ₃	CH ₃	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	H
OCH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	CH ₃	Cl	H
OCH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	H
OCH ₃	CH ₃	Cl	OCH ₃	CH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	Cl	OC ₂ H ₅	CH ₃	H

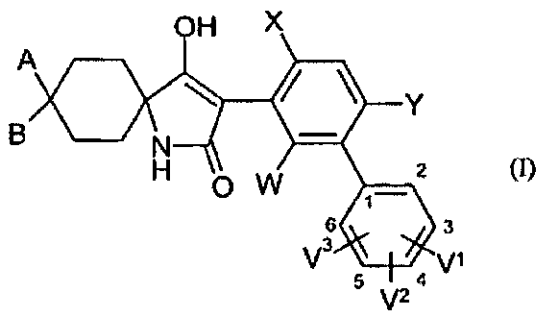
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	H
OCH ₃	CH ₃	Cl	H	Cl	Cl
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	Cl	CH ₃
OCH ₃	CH ₃	Br	H	Cl	CH ₃
OCH ₃	CH ₃	Br	H	CH ₃	CH ₃
OCH ₃	CH ₃	Cl	H	Br	CH ₃
OCH ₃	CH ₃	Cl	H	Cl	CH ₃
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	Br	CH ₃
OCH ₃	CH ₃	Cl	H	CH ₃	Cl
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃
OCH ₃	CH ₃	Cl	H	H	CH ₃
OCH ₃	CH ₃	Br	H	H	CH ₃
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	Cl
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	Br
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	F
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Br
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	Cl
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	Br
OCH ₃	CH ₃	Cl	Cl	H	Br
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	H
OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	H
OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₄	H

OCH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	H
OCH ₃	CH ₃	Cl	C ₂ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₄	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	4-Cl-C ₆ H ₄
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	4-Cl-C ₆ H ₄
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄
OCH ₃	CH ₃	Cl	H	H	4-Cl-C ₆ H ₄
OCH ₃	CH ₃	J	H	H	H
OCH ₃	CH ₃	J	H	CH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	J	CH ₃	H	H
OCH ₃	CH ₃	J	C ₂ H ₅	H	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	J
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	J
OCH ₃	CH ₃	J	CH ₃	CH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	J	C ₂ H ₅	CH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	J	CH ₃	Cl	H
OCH ₃	CH ₃	J	C ₂ H ₅	Cl	H
OCH ₃	CH ₃	J	Cl	CH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	J	H	CH ₃	CH ₃
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	J	H
OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	J	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	J	H
OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	J	H
OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	J	H
OCH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃	J	H

OCH ₃	CH ₃	Cl	C ₂ H ₅	J	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	J	CH ₃
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	J
OCH ₃	CH ₃	J	H	H	CH ₃
OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H
OCH ₃	CH ₃		H	H	h
OCH ₃	CH ₃		CH ₃	H	H
OCH ₃	CH ₃		H	CH ₃	H
OCH ₃	CH ₃		C ₂ H ₅	H	H
OCH ₃	CH ₃		CH ₃	CH ₃	H
OCH ₃	CH ₃		C ₂ H ₅	CH ₃	H
OCH ₃	CH ₃		CH ₃	Cl	H
OCH ₃	CH ₃		C ₂ H ₅	Cl	H
OCH ₃	CH ₃		Cl	CH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	H		H
OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H		H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃		H
OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃		H
OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		H

OCH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃		H
OCH ₃	CH ₃	Cl	C ₂ H ₅		H

Adicionalmente son de citar además de los compuestos citados en los ejemplos los siguientes compuestos de fórmula (I):



5 Tabla 2

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

OCH ₃	CH ₃	H	Cl	H	4-F	3-Cl	H
OCH ₃	CH ₃	H	Cl	H	4-F	3-CH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	H	Cl	H	4-F	3-OCH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	H	Cl	H	2-F	4-F	5-F
hOCH ₃	CH ₃	H	Cl	H	2-F	4-F	6-F
OCH ₃	CH ₃	H	Cl	H	2-F	4-Cl	5-F
OCH ₃	CH ₃	H	Cl	H	2-F	4-Cl	4-F
OCH ₃	CH ₃	H	Cl	H	3-F	4-F	5-F
OCH ₃	CH ₃	H	Cl	H	3-Cl	4-Cl	H
OCH ₃	CH ₃	H	Cl	H	4-CF ₃	3-F	H
OCH ₃	CH ₃	H	Cl	H	4-CN	H	H
OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	3-CF ₃	4-F	H
OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	2-F	H	H
OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	3-F	H	H
OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	4-F	H	H
OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	2-F	4-F	H
OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	2-F	4-Cl	H
OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	2-F	4-CH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	2-F	4-OCH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	3-F	4-F	H
OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	3-F	4-Cl	H
OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	3-F	4-CH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	3-F	4-OCH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	4-F	3-Cl	H
OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	4-F	3-CH ₃	H

OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	4-F	3-OCH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	2-F	4-F	5-F
OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	2-F	4-F	6-F
OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	2-F	4-Cl	5-F
OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	2-F	5-Cl	4-F
OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	3-F	4-F	5-F
OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	3-Cl	4-Cl	H
OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	4-CF ₃	3-F	H
OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	4-CN	H	H
OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	3-CF ₃	4-F	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	2-F	H	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	3-F	H	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	4-F	H	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	2-F	4-F	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	2-F	4-Cl	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	2-F	4-CH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	2-F	4-OCH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	3-F	4-F	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	3-F	4-Cl	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	3-F	4-CH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	3-F	4-OCH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	4-F	3-Cl	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	4-F	3-CH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	4-F	3-OCH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	2-F	4-F	5-F

OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	2-F	4-F	6-F
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	2-F	4-Cl	5-F
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	2-F	5-Cl	4-F
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	3-F	4-F	5-F
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	3-CF ₃	4-F	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	3-Cl	4-Cl	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	3-CF ₃	3-F	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	4-CN	H	H
OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	2-F	H	H
OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	3-F	H	H
OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	4-F	H	H
OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	2-F	4-F	H
OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	2-F	4-Cl	H
OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	2-F	4-CH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	2-F	4-OCH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	3-F	4-F	H
OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	3-F	4-Cl	H
OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	3-F	4-CH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	3-F	4-OCH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	4-F	3-Cl	H
OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	4-F	3-CH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	4-F	3-OCH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	2-F	4-F	5-F
OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	2-F	4-F	6-F
OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	2-F	4-Cl	5-F

OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	2-F	5-Cl	4-F
OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	3-F	4-F	5-F
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	3-Cl	4-Cl	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	3-CF ₃	3-F	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	4-CN	H	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	3-CF ₃	4-F	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2-F	H	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	3-F	H	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4-F	H	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2-F	4-F	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2-F	4-Cl	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2-F	4-CH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2-F	4-OCH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	3-F	4-F	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	3-F	4-Cl	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	3-F	4-CH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	3-F	4-OCH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4-F	3-Cl	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4-F	3-CH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4-F	3-OCH ₃	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2-F	4-F	5-F
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2-F	4-F	6-F
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2-F	4-Cl	5-F
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2-F	5-Cl	4-F
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	3-F	4-F	5-F

OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	3-Cl	4-Cl	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	4-CF ₃	3-F	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	4-CN	H	H
OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	3-CF ₃	4-F	H

Tabla 3 X, W, Y y Z son como se indica en tablas 1 y 2

A = OC₂H₅; B = CH₃

Tabla 4 X, W, Y y Z son como se indica en tablas 1 y 2

5 A = OCH₃; B = C₂H₅

En la bibliografía ya se describió que el efecto de distintos principios activos se puede aumentar mediante adición de sales de amonio. A este respecto se trata sin embargo de sales que actúan como detergentes (por ejemplo, el documento WO 95/017817) o de sales con sustituyentes alquilo y/o arilo largos, que actúan permeabilizando o aumentan la solubilidad del principio activo (por ejemplo, los documentos EP-A 0 453 086, EP-A 0 664 081, FR-A 2 600 494, US 4 844 734, US 5 462 912, US 5 538 937, US-A 03/0224939, US-A 05/0009880, US-A 05/0096386). Además el estado de la técnica describe el efecto sólo para determinados principios activos y/o determinadas aplicaciones de los agentes correspondientes. En muchos otros casos se trata de sales de ácidos sulfónicos, en los que los ácidos actúan propiamente paralizando los insectos (documento US 2 842 476). Un aumento del efecto, por ejemplo, mediante sulfato de amonio se describe por ejemplo para los herbicidas glifosato y fosfinotricina y para cetoenoles cíclicos sustituidos con fenilo (documentos US 6 645 914, EP-A2 0 036 106, WO 07/068427). Ya se ha descrito un aumento de efecto correspondiente en insecticidas con el documento WO 07/068428.

También se describe el uso de sulfato de amonio como coadyuvante para

61
formulación para determinados principios activos y aplicaciones (documento WO 92/16108), pero este sirve para la estabilización de la formulación no para el aumento del efecto.

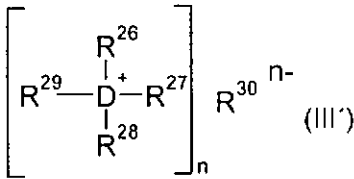
Se ha encontrado ahora de forma completamente sorprendente que se puede
5 aumentar claramente el efecto de insecticidas y/o acaricidas y/o herbicidas de la clase de derivados de ácido tetrámico sustituidos alcoxi/alquilespirocíclicamente geminales de fórmula (I) mediante la adición de sales de amonio o de fosfonio a la solución de aplicación o mediante la incorporación de estas sales a una formulación que contiene derivados de ácido tetrámico sustituidos alcoxi/alquilespirocíclicamente geminales de
10 fórmula (I). Por tanto, es objeto de la presente invención el uso de sales de amonio o de fosfonio para el aumento del efecto de agentes fitosanitarios, que contienen derivados de ácido tetrámico sustituidos alcoxi/alquilespirocíclicamente geminales de fórmula (I) de efecto herbicida y/o insecticida y/o acaricida como principio activo. Son igualmente objeto de la invención agentes que contienen derivados de ácido tetrámico
15 sustituidos alcoxi/alquilespirocíclicamente geminales de fórmula (I) de efecto herbicida y/o acaricida y/o insecticida y las sales de amonio o de fosfonio que aumentan el efecto y en concreto tanto principios activos formulados como también agentes listos para uso (líquidos de pulverización). Es objeto de la invención finalmente también el uso de estos agentes para combatir insectos parasitarios y/o ácaros araña y/o
20 vegetaciones indeseadas.

Los compuestos de fórmula (I) poseen un amplio efecto insecticida y/o acaricida y/o herbicida, que particularmente no deja nada que desear en cuanto a efecto y/o tolerancia por las plantas.

Los principios activos se pueden usar en las composiciones de acuerdo con la
25 invención en un amplio intervalo de concentración. A este respecto la concentración

de los principios activos en la formulación es normalmente de 0,1 a 50% en peso.

Las sales de amonio y de fosfonio que según aumentan el efecto de agentes fitosanitarios que contienen inhibidores de la biosíntesis de ácidos grasos, se definen por la fórmula (III')



en la que

D representa nitrógeno o fósforo,

D representa preferiblemente nitrógeno,

R²⁶, R²⁷, R²⁸ y R²⁹ representan independientemente uno de otro hidrógeno o alquilo

10 C₁-C₈ respectivamente sustituido dado el caso o alquileo C₁-C₈ una o varias veces insaturado, dado el caso sustituido, en donde los sustituyentes se pueden seleccionar de halógeno, nitro y ciano,

R²⁶, R²⁷, R²⁸ y R²⁹ representan preferiblemente independientemente uno de otro hidrógeno o alquilo C₁-C₄ respectivamente sustituido dado el caso, en donde

15 los sustituyentes se pueden seleccionar de halógeno, nitro y ciano,

R²⁶, R²⁷, R²⁸ y R²⁹ representan con especial preferencia independientemente uno de otro hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo o *terc*-butilo,

R²⁶, R²⁷, R²⁸ y R²⁹ representan con muy especial preferencia hidrógeno,

20 n representa 1, 2, 3 ó 4,

n representa preferiblemente 1 ó 2,

R³⁰ representa un anión inorgánico u orgánico,

- R^{30} representa preferiblemente hidrogenocarbonato, tetraborato, fluoruro, bromuro, yoduro, cloruro, monohidrogenofosfato, hidrogenosulfato, tartrato, sulfato, nitrato, tiosulfato, tiocianato, formiato, lactato, acetato, propionato, butirato, pentanoato u oxalato,
- 5 R^{30} representa con especial preferencia lactato, sulfato, nitrato, tiosulfato, tiocianato, oxalato o formiato,
- R^{30} representa además con especial preferencia sulfato.

Las combinaciones destacadas de acuerdo con la invención de principio activo, sal y favorecedor de la penetración se indican en la siguiente tabla. "Favorecedor de la

10 penetración según ensayo" significa a este respecto cualquier compuesto adecuado como favorecedor de la penetración que actúa en el ensayo penetrando en la cutícula (Baur y col., 1997, *Pesticide Science* **51**, 131-152).

Las sales de amonio y de fosfonio de fórmula (III') se pueden usar en un amplio intervalo de concentración para el aumento del efecto de agentes fitosanitarios que

15 contiene cetoenoles. En general se usan las sales de amonio o de fosfonio en agentes fitosanitarios listos para uso en una concentración de 0,5 a 80 mmol/l, preferiblemente de 0,75 a 37,5 mmol/l, con especial preferencia de 1,5 a 25 mmol/l. En el caso de un producto formulado se selecciona la concentración de sal de amonio y/o de fosfonio

20 en la formulación de modo que se encuentre tras dilución de la formulación hasta la concentración de principio activo deseada en estos intervalos generales dados, preferidos o especialmente preferidos. La concentración de la sal en la formulación se encuentra normalmente a este respecto en 1 a 50% en peso.

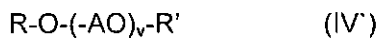
En una forma de realización preferida de la invención se añade a los agentes fitosanitarios para el aumento del efecto no sólo una sal de amonio y/o de fosfonio,

25 sino adicionalmente un favorecedor de la penetración. Se señala como

completamente sorprendente que se observa propiamente en estos casos un aumento del efecto aún más profundo. Por tanto, es igualmente objeto de la presente invención el uso de una combinación de favorecedor de la penetración y sales de amonio y/o de fosfonio para el aumento del efecto de agentes fitosanitarios, que contienen derivados de ácido tetrámico sustituidos alcoxi/alquilespirocíclicamente geminales de fórmula (I) de efecto insecticida y/o acaricida y/o herbicida como principio activo. Son igualmente objeto de la invención agentes que contienen derivados de ácido tetrámico sustituidos alcoxi/alquilespirocíclicamente geminales de fórmula (I) de efecto herbicida y/o acaricida y/o insecticida, favorecedores de la penetración y sales de amonio y/o de fosfonio y en concreto tanto principios activos formulados como también agentes listos para uso (líquidos de pulverización). Finalmente es además objeto de la invención el uso de estos agentes para combatir insectos parasitarios.

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

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



en la que

R' representa hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, *terc*-butilo, n-pentilo o n-hexilo,

v representa números de 2 a 30.

$$R-O-(-EO-)_n-R' \quad (IV'-a)$$

R tiene el significado dado anteriormente,

R' tiene el significado dado anteriormente,

n representa números de 2 a 20.

$$R-O-(-EO-)_p-(-PO-)_q-R' \quad (IV'-b)$$

R tiene el significado dado anteriormente,

R' tiene el significado dado anteriormente,

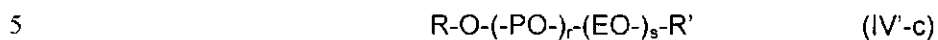
[illegible]

PO representa

p representa números de 1 a 10 y

q representa números de 1 a 10.

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



en la que

R tiene el significado dado anteriormente,

R' tiene el significado dado anteriormente,

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

$$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---O---} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

10 PO representa ,

r representa números de 1 a 10 y

s representa números de 1 a 10.

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



en la que

R y R' tienen los significados dados anteriormente,

EO representa CH_2-CH_2-O- ,

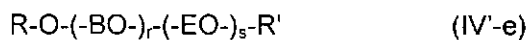
$$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH---O---} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

BO representa ,

20 p representa números de 1 a 10 y

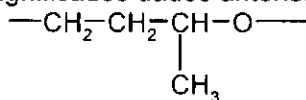
q representa números de 1 a 10.

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



en la que

R y R' tienen los significados dados anteriormente,



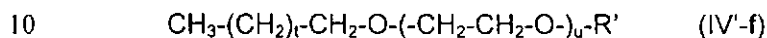
BO representa

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

r representa números de 1 a 10 y

s representa números de 1 a 10.

Un grupo preferido adicional de favorecedores de la penetración son alcoxilatos de alcanol de fórmula



en la que

R' tiene el significado dado anteriormente,

t representa números de 8 a 13

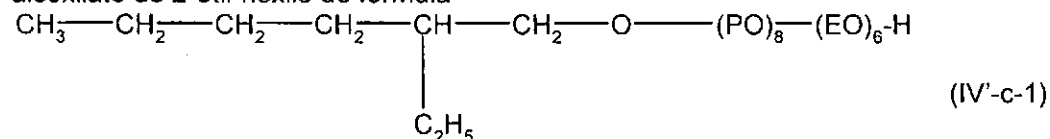
u representa números de 6 a 17.

15 En las fórmulas dadas previamente representan

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

20 Como ejemplo de un alcoxilato de alcanol de fórmula (IV'-c) se menciona

alcoxilato de 2-etil-hexilo de fórmula

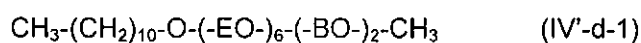


en la que

PO representa CH_3 y

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

5 fórmula



en la que

BO representa CH_3 y

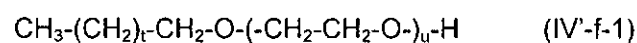
10 los números 10, 6 y 2 representan valores promedio.

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

t representa números de 9 a 2 y

u representa números de 7 a 9.

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



en la que

t representa el valor promedio 10,5 y

20 u representa el valor promedio 8,4.

Los alcoxilatos de alcohol se definen en general mediante las fórmulas anteriores. En cuanto a estas sustancias se trata de mezclas de sustancias del tipo dado con distintas longitudes de cadena. Para los índices se calculan por tanto valores

promedio que pueden fluctuar también de números enteros.

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

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

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

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

Como tensioactivos no iónicos o coadyuvantes de dispersión se tienen en cuenta todos las sustancias de este tipo que se pueden usar normalmente en agentes
25 agroquímicos. Preferiblemente son de mencionar copolímeros de bloque de poli(óxido

de etileno)-poli(óxido de propileno), polietilenglicoléteres de alcoholes lineales, productos de reacción de ácidos grasos con óxido de etileno y/o óxido de propileno, además de poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona, polimerizados mixtos de poli(alcohol vinílico) y polivinilpirrolidona así como copolimerizados de ácido
 5 (met)acrílico y ésteres de ácido (met)acrílico, además de etoxilatos de alquilo y etoxilatos de alquilarilo, que dado el caso se pueden fosfatar y dado el caso neutralizar con bases, en donde son de mencionar a título de ejemplo etoxilatos de sorbitán, así como derivados de polioxialquilenamina.

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

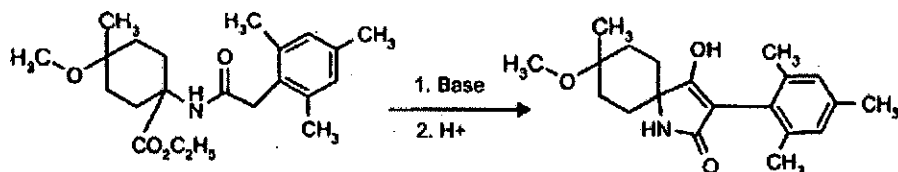
Otro grupo preferido de tensioactivos aniónicos o coadyuvantes de dispersión son sales poco solubles en aceite vegetal de poli(ácidos estirensulfónicos), sales de
 15 poli(ácidos vinilsulfónicos), sales de productos de condensación de ácido naftalinsulfónico-formaldehído, sales de productos de condensación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

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

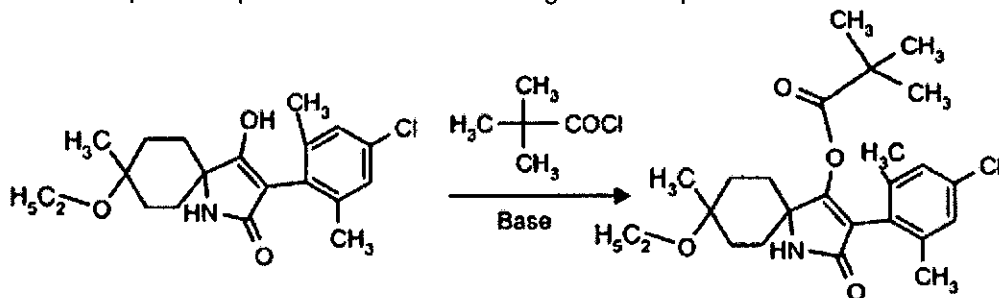
Emulsionantes preferidos son nonilfenoles etoxilados, productos de reacción de alquilfenoles con óxido de etileno y/o óxido de propileno, arilalquilfenoles etoxilados, además de arilalquilfenoles etoxilados y propoxilados, así como
 25 arilquiletoxilatos o arilalquiletoxipropoxilatos fosfatados, en donde son de mencionar a

título de ejemplo derivados de sorbitán, como poli(óxido de etileno) - éster de sorbitán y ácido graso y éster de sorbitán y ácido graso.

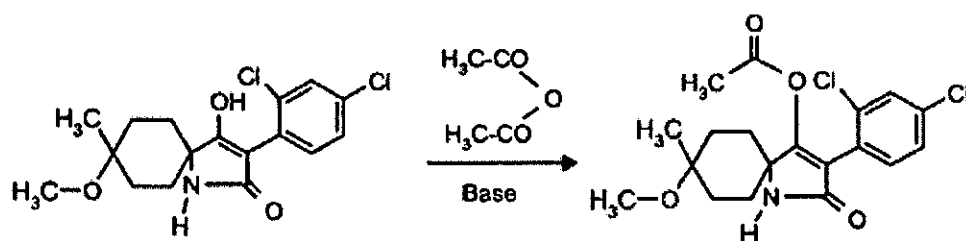
Si se usa por ejemplo según el procedimiento (A) éster etílico de ácido N-[(2,4,6-trimetil)-fenilacetil]-1-amino-4-metoxi-4'-metil-ciclohexanocarboxílico como sustancia de partida, entonces el desarrollo del procedimiento de acuerdo la invención puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:



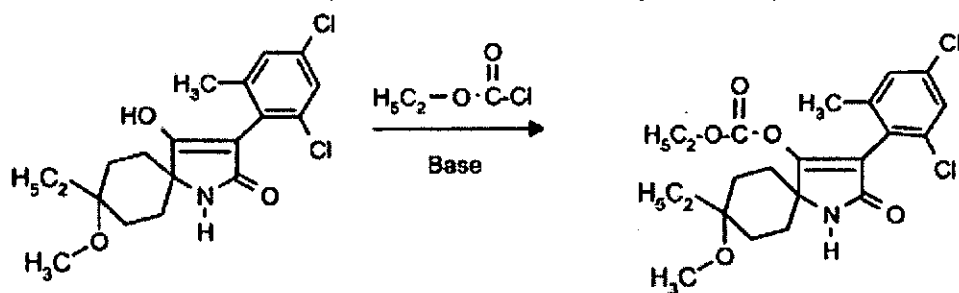
Si se usa por ejemplo según el procedimiento (Ba) 8-etoxi-8'-metil-3-[(4-cloro-2,6-dimetil)-fenil]-1-azaespiro[4,5]decan-2,4-diona y cloruro de pivalóilo como sustancias de partida, entonces el desarrollo del procedimiento de acuerdo la invención puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:



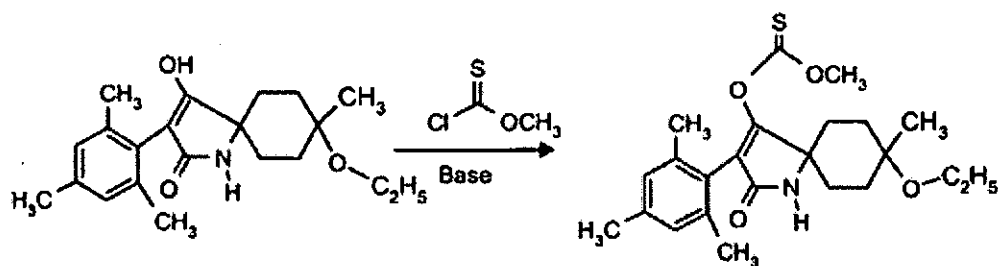
Si se usa por ejemplo según el procedimiento (B) (variante β) 8-metoxi-8'-metil-3-[(2,4-dicloro)-fenil]-1-azaespiro[4,5]decan-2,4-diona y acetanhidruro como compuestos de partida, entonces el desarrollo del procedimiento de acuerdo la invención puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:



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

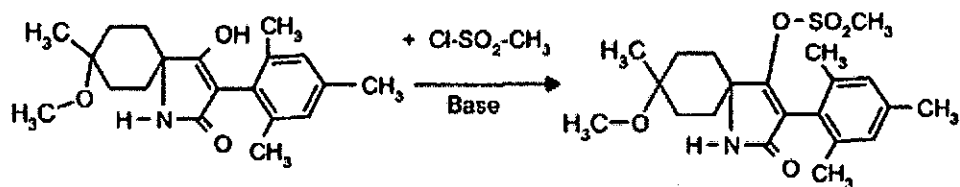


- Si se usa por ejemplo según el procedimiento (D) 8-etoxi-8'-etil-3-[(2,4,6-trimetil)-fenil]-1-azaespiro[4,5]decan-2,4-diona y éster metílico del ácido cloromonotiofórmico como productos de partida, entonces el desarrollo de la reacción puede reproducirse como sigue:

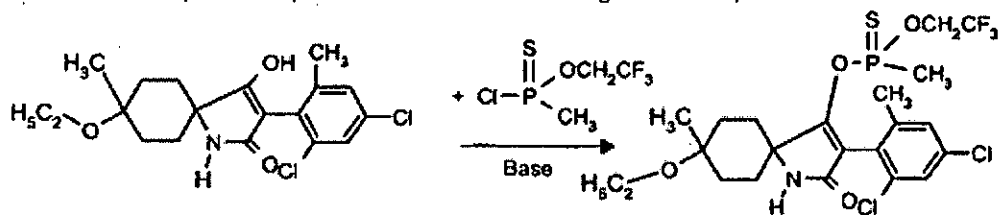


- Si se usa por ejemplo según el procedimiento (E) 8-metoxi-8'-metil-3-[(2,4,6-trimetil)-fenil]-1-azaespiro[4,5]decan-2,4-diona y cloruro de ácido metanosulfónico

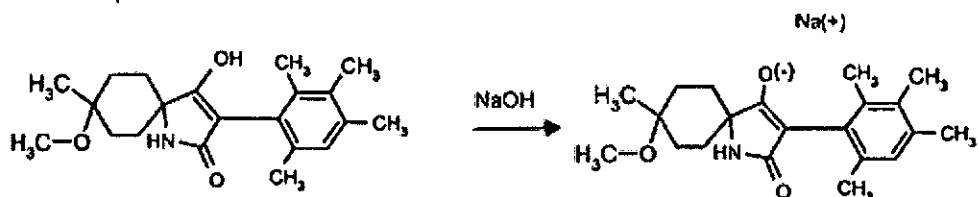
como productos de partida, entonces el desarrollo de la reacción puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:



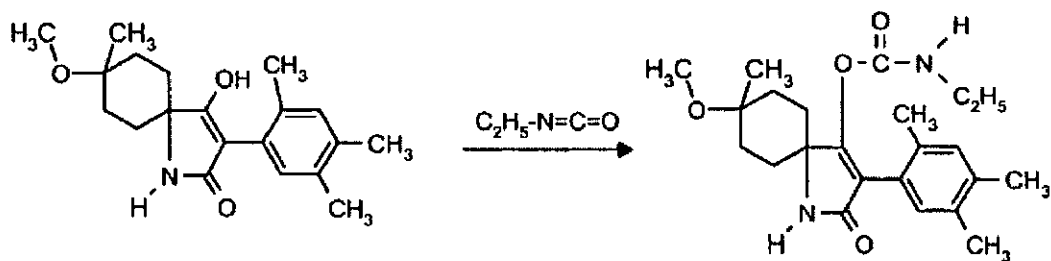
Si se usa por ejemplo según el procedimiento (F) 8-etoxi-8'-metil-3-[(2,4-dicloro-6-metil)-fenil]-1-azaespiro[4,5]decan-2,4-diona y éster (2,2,2-trifluoroetilico) del cloruro de ácido metanotiofosfónico como productos de partida, entonces el desarrollo de la reacción puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:



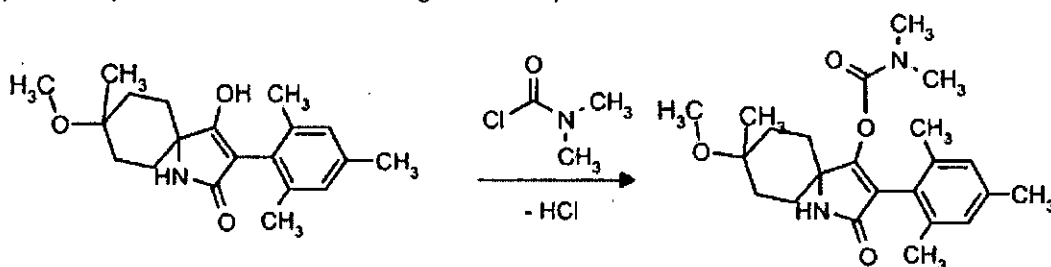
Si se usa por ejemplo según el procedimiento (G) 8-metoxi-8'-metil-3-[(2,3,4,6-tetrametilfenil)-1-azaespiro[4,5]decan-2,4-diona y NaOH como componentes, entonces el desarrollo del procedimiento de acuerdo con la puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:



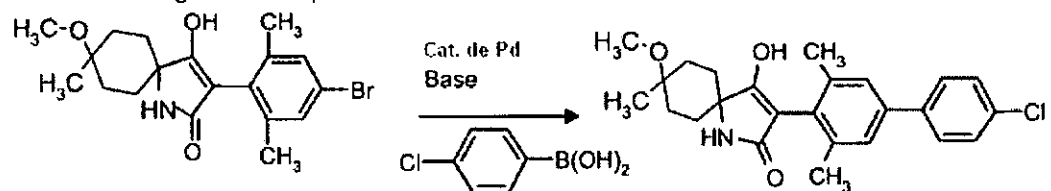
Si se usa por ejemplo según el procedimiento (H) (variante α) 8-metoxi-8'-metil-3-[(2,4,5-trimetil)-fenil]-1-azaespiro[4,5]decan-2,4-diona e isocianato de etilo como productos de partida, entonces el desarrollo de la reacción puede reproducirse mediante el siguiente esquema de reacción:



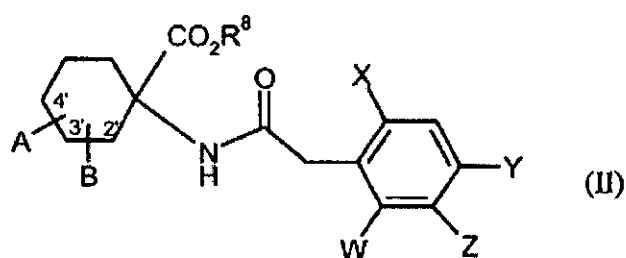
Si se usa por ejemplo según el procedimiento (H) (variante β) 8-metoxi-8'-metil-3-[(2,4,6-trimetil)-fenil]-1-azaespiro[4,5]decan-2,4-diona y cloruro de ácido dimetilcarbámico como productos de partida, entonces el desarrollo de la reacción puede reproducirse mediante el siguiente esquema:



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



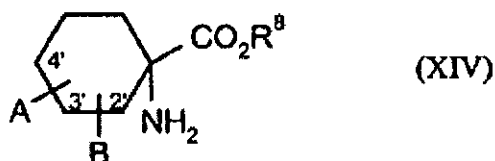
Los compuestos de fórmula (II) necesarios como sustancias de partida en el procedimiento (A) de acuerdo con la invención



en la que

A, B, W, X, Y, Z y R^8 tienen los significados dados anteriormente,
son nuevos.

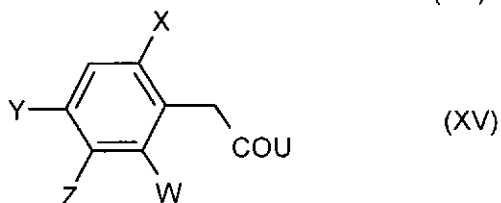
- 5 Se obtienen los ésteres de ácido acilaminoácido de fórmula (II) por ejemplo, si se acila el derivado de ácido aminoácido de fórmula (XIV)



en la que

A, B y R^8 tienen el significado dado anteriormente,

- 10 con derivados de ácido fenilacético sustituidos de fórmula (XV)



en la que

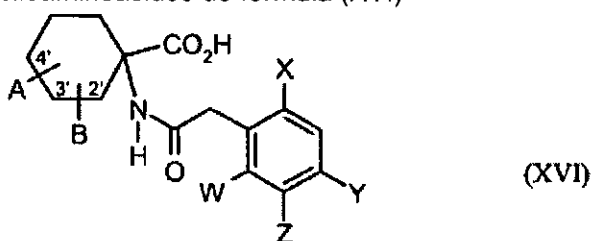
W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente y

- U. representa un grupo saliente incorporado con reactivos de activación de ácido
15 carboxílico como carbonildiimidazol, carbonildiimida (como, por ejemplo, dicitclohexilcarbodiimida), reactivos de fosforilación (como, por ejemplo, $POCl_3$, BOP-Cl), agentes de halogenación como, por ejemplo, cloruro de tionilo,

cloruro de oxalilo, fosgeno o ésteres de ácido clorofórmico,

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

o si se esterifican aciloaminoácidos de fórmula (XVI)

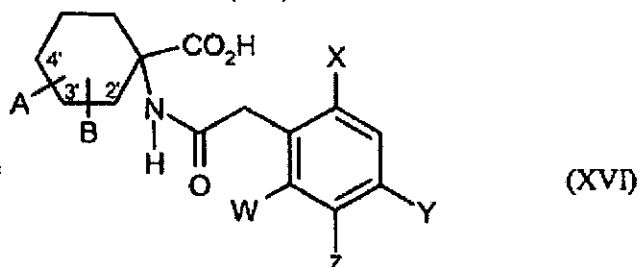


5 en la que

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

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

Los compuestos de fórmula (XVI)

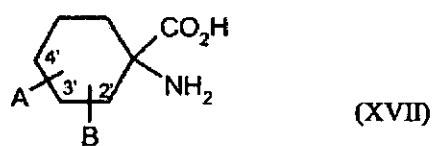


10 en la que

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

son nuevos.

Se obtienen los compuestos de fórmula (XVI), por ejemplo, si se acila ácido 1-amino-carboxílico de fórmula (XVII)

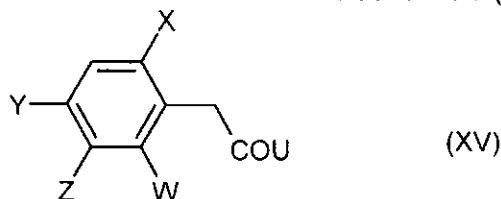


15

en la que

A y B tienen los significados dados anteriormente,

con los derivados de ácido fenilacético sustituidos de fórmula (XV)



en la que

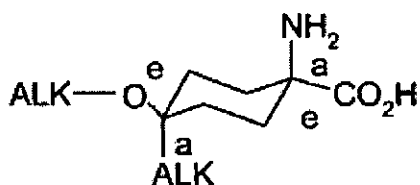
U, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente,

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

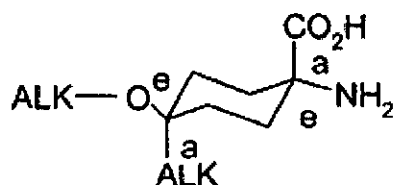
Los compuestos de fórmula (XV) son parcialmente conocidos y/o se pueden preparar según los procedimientos conocidos en las publicaciones para información de solicitud de patente citadas al comienzo.

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

- 15 Los nuevos ácidos 1-amino-ciclohexano-carboxílicos (XVII) se puede obtener por lo general según la síntesis de Bucherer Berg o según la síntesis de Strecker y a este respecto se obtienen respectivamente en distintas formas isoméricas. En lo sucesivo, para simplificar, los isómeros en los que el átomo de oxígeno en la posición 4 y el grupo amino se encuentran en posición ecuatorial/axial o axial/ecutarial se designan como β. En lo sucesivo, para simplificar, los isómeros en los que el átomo de oxígeno y el grupo amino en la posición 4 se encuentran en posición
- 20 ecuatorial/axial o axial/ecutarial se designan como α.



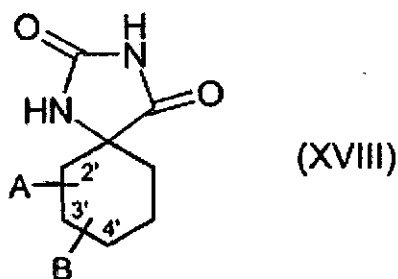
Ejemplo: isómero β



Ejemplo: isómero α ALK = Alquilo

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

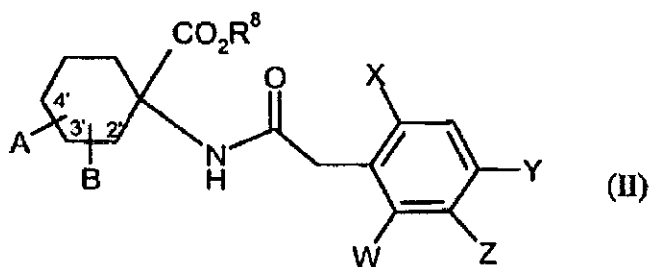
Los compuestos de fórmula (XVII) se pueden obtener partiendo de compuestos
5 de fórmula (XVIII)



en la que A und B presentan los significados dados anteriormente.

Los compuestos de fórmula (XVIII) son nuevos y se pueden preparar según
procedimientos conocidos de la bibliografía (por ejemplo, reacción de Bucherer-Bergs,
10 véanse los ejemplos).

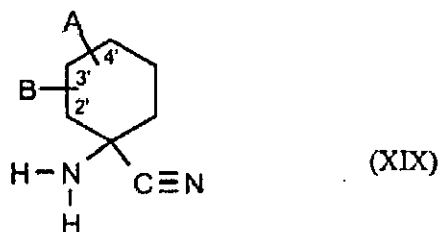
Adicionalmente se pueden preparar las sustancias de partida de fórmula (II)
usadas en el procedimiento (A) anterior



en la que

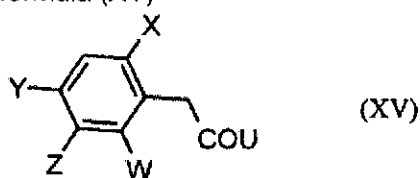
15 A, B, W, X, Y, Z y R^8 presentan los significados dados anteriormente,

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



en la que

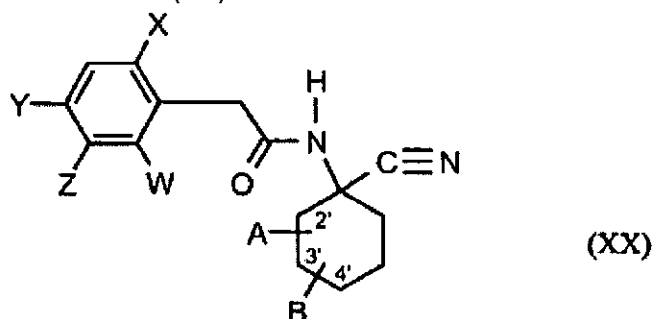
- 5 A y B presentan los significados dados anteriormente, con derivados de ácido fenilacético sustituidos de fórmula (XV)



en la que

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

- 10 dando compuestos de fórmula (XX)



en la que

A, B, W, X, Y y Z presentan los significados dados anteriormente,

y a continuación se somete este a una alcoholisis ácida.

- 15 Los compuestos de fórmula (XX) son igualmente nuevos y se pueden preparar según procedimientos conocidos que se describen en la bibliografía citada al

comienzo. Los compuestos de fórmula (XIX) son también nuevos y se pueden preparar, por ejemplo, como se describe en el documento EP-A-595 130.

Los halogenuros de ácido de fórmula (III), anhídridos de ácido carboxílico de fórmula (IV), ésteres de ácido clorofórmico o tioésteres de ácido clorofórmico de
5 fórmula (V), ésteres de ácido cloromonotiofórmico o ésteres de ácido cloroditiofórmico de fórmula (VI), cloruros de ácido sulfónico de fórmula (VII), compuestos de fósforo de fórmula (VIII) e hidróxidos metálicos, alcóxidos metálicos o aminas de fórmula (IX) y (X) e isocianatos de fórmula (XI) y cloruros de ácido carbamídico de fórmula (XII) y ácidos borónicos de fórmula (XIX) necesarios además como sustancias de partida
10 para la realización de los procedimientos de acuerdo con la invención (B), (C), (D), (E), (F), (G), (H) e (I) son generalmente compuestos conocidos de la química orgánica o inorgánica.

Los compuestos de fórmula (XV) se conocen además de las solicitudes de patente citadas al comienzo y/o se pueden preparar según los procedimientos ahí
15 facilitados.

Los compuestos de fórmulas (I-a' - I-g') y (I-a'' - I-g'') se pueden preparar según los procedimientos A a H descritos.

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

Como diluyentes se pueden usar en el procedimiento (A) de acuerdo con la invención todos los disolventes orgánicos inertes frente a los participantes en la reacción. Se pueden usar preferiblemente hidrocarburos como tolueno y xileno,
25 además de éteres como dibutiléter, tetrahidrofurano, dioxano, glicoldimetiléter y

diglicoldimetiléter, además disolventes polares como dimetilsulfóxido, sulfolano, dimetilformamida y *N*-metil-pirrolidona, así como alcoholes como metanol, etanol, propanol, iso-propanol, butanol, iso-butanol y *terc*-butanol.

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

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

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

3 mol).

El procedimiento (B_a) se caracteriza porque se hacen reaccionar compuestos de fórmula (I-a) respectivamente con halogenuros de ácido carboxílico de fórmula (III) dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aceptor
5 de ácido.

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

Como aceptores de ácidos se consideran en la reacción según el procedimiento (B_a) de acuerdo con la invención todos los aceptores de ácido habituales. Son de utilidad preferiblemente aminas terciarias, como trietilamina, piridina, diazabicyclooctano (DABCO), diazabicycloundeceno (DBU), diazabicyclononas
20 (DBN), base de Hünig y N,N-dimetil-anilina, además de óxidos de metales alcalinotérreos como óxido de magnesio y de calcio, además de carbonatos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, como carbonato de sodio, carbonato de potasio y carbonato de calcio así como hidróxidos de metales alcalinos como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

25 La temperatura de reacción puede variar en el procedimiento (B_a) de acuerdo

con la invención dentro de un amplio intervalo. En general, se trabaja a temperaturas entre -20°C y $+150^{\circ}\text{C}$, preferiblemente entre 0°C y 100°C .

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

El procedimiento (B_b) se caracteriza porque se hacen reaccionar compuestos de fórmula (I-a) respectivamente con anhídridos de ácido carboxílico de fórmula (IV) dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aceptor de ácido.

Como diluyentes se pueden usar en el procedimiento (B_b) de acuerdo con la invención preferiblemente aquellos diluyentes que se consideran también preferiblemente en el uso de halogenuros de ácido. Además un anhídrido de ácido carboxílico usado en exceso puede actuar también al mismo tiempo como diluyente.

Como aceptores de ácidos añadidos dado el caso se consideran en el procedimiento (B_b) preferiblemente aquellos aceptores de ácidos que se consideran también preferiblemente en el uso de halogenuros de ácido.

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

En la realización del procedimiento (B_b) de acuerdo con la invención se usan las sustancias de partida de fórmula (I-a) y el anhídrido de ácido carboxílico de fórmula (IV) en general respectivamente en cantidades aproximadamente equivalentes. Sin

embargo también es posible usar el anhídrido de ácido carboxílico en un gran exceso (de hasta 5 mol). El procesamiento se realiza según procedimientos habituales.

En general se procede separando el diluyente y el anhídrido de ácido carboxílico presente en exceso, así como el ácido carboxílico formado, mediante
5 destilación o mediante lavado con un disolvente orgánico o con agua.

El procedimiento (C) se caracteriza porque se hacen reaccionar compuestos de fórmula (I-a) respectivamente con ésteres de ácido clorofórmico o tioletéres de ácido clorofórmico de fórmula (V) dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aceptor de ácido

10 Como aceptores de ácido se consideran en el procedimiento (C) de acuerdo con la invención todos los aceptores de ácido habituales. Son de utilidad preferiblemente aminas terciarias como trietilamina, piridina, DABCO, DBU, DBN, base de Hünig y *N,N*-dimetil-anilina, además de óxidos de metales alcalinotérreos, como óxido de magnesio y óxido de calcio, además de carbonatos de metales
15 alcalinos y alcalinotérreos, como carbonato de sodio, carbonato de potasio y carbonato de calcio, así como hidróxidos alcalinos como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

Como diluyentes se pueden usar en el procedimiento (C) de acuerdo con la invención todos los disolventes inertes frente a ésteres de ácido clorofórmico o
20 tioletéres de ácido clorofórmico. Son de utilidad preferiblemente hidrocarburos como petróleo, benceno, tolueno, xileno y tetralina, además de hidrocarburos halogenados como, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno y o-diclorobenceno, además de cetonas como acetona y metilisopropilcetona, además de éteres como dietiléter, tetrahidrofurano y dioxano, además de ésteres de ácido
25 carboxílico como acetato de etilo, además de nitrilos como acetonitrilo y también

disolventes polares fuertes, como dimetilformamida, dimetilsulfóxido y sulfolano.

La temperatura de reacción puede variar en el procedimiento (C) de acuerdo con la invención dentro de un amplio intervalo. En general, se trabaja a temperaturas entre -20° C y +100° C, preferiblemente entre 0° C y 50° C.

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

En la realización del procedimiento (C) de acuerdo con la invención, se usan las sustancias de partida de fórmula (I-a) y los correspondientes ésteres de ácido clorofórmico o tiolésteres de ácido clorofórmico de fórmula (V) en general
10 respectivamente en cantidades aproximadamente equivalentes. Sin embargo, también es posible usar uno u otro componente en un gran exceso (de hasta 2 mol). El procesamiento se realiza según procedimientos habituales. En general, se procede separando las sales precipitadas y concentrar la mezcla de reacción restante mediante extracción del diluyente.

- 15 El procedimiento (D) de acuerdo con la invención se caracteriza porque se hacen reaccionar compuestos de fórmula (I-a) respectivamente con compuestos de fórmula (VI) en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aceptor de ácido.

En el procedimiento de preparación (D), se usa por mol de compuesto de
20 partida de fórmula (I-a) aproximadamente 1 mol de éster de ácido cloromonotiofórmico o éster de ácido cloroditiofórmico de fórmula (VI) de 0 a 120° C, preferiblemente de 20 a 60° C.

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

Preferiblemente se usan dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano, dimetilformamida, éster etílico del ácido acético o cloruro de metileno.

En caso de sintetizarse la sal enolato de los compuestos (I-a) en una forma de realización preferida mediante adición de agentes de desprotonación fuertes como, por ejemplo, hidruro de sodio o *terc*-butilato de potasio, se puede suprimir la adición posterior de aceptores de ácidos.

Como bases se pueden usar en el procedimiento (D) todos los aceptores de protones habituales. Preferiblemente son de utilidad hidruros de metales alcalinos, alcoholatos de metales alcalinos, carbonatos o hidrogenocarbonatos de metales alcalinos o alcalinotérreos o bases nitrogenadas. Son de mencionar, por ejemplo, hidruro de sodio, metanolato de sodio, hidróxido de sodio, hidróxido de calcio, carbonato de potasio, hidrogenocarbonato de sodio, trietilamina, dibencilamina, diisopropilamina, piridina, quinolina, diazabicyclooctano (DABCO), diazabicyclononenos (DBN) y diazabicycloundecenos (DBU).

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

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

En el procedimiento de preparación (E), se usan por mol de compuesto de partida de fórmula (I-a) aproximadamente 1 mol de cloruro de ácido sulfónico de fórmula (VII) de -20 a 150°C , preferiblemente de 20 a 70°C .

El procedimiento (E) se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un

diluyente.

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

- 5 Preferiblemente, se usan dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano, dimetilformamida, éster etílico del ácido acético, cloruro de metileno.

- Si se sintetiza la sal enolato del compuesto (I-a) en una forma de realización preferida mediante la adición de agentes de desprotonación fuertes (como, por ejemplo, hidruro de sodio o *terc*-butilato de potasio), se puede suprimir la adición
10 posterior de aceptores de ácidos.

Si se usan aceptores de ácidos, se tienen en cuenta bases inorgánicas u orgánicas habituales, citándose por ejemplo hidróxido de sodio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, piridina, trietilamina.

- La reacción puede llevarse a cabo a presión normal o a presión elevada,
15 preferiblemente se trabaja a presión normal. El procesamiento se realiza según procedimientos habituales.

- El procedimiento (F) de acuerdo con la invención se caracteriza porque se hacen reaccionar compuestos de fórmula (I-a) respectivamente con compuestos de fósforo de fórmula (VIII) dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en
20 presencia de un aceptor de ácido.

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

- 25 El procedimiento (F) se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un

diluyente.

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

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

- Como aceptores de ácidos añadidos dado el caso se tienen en cuenta bases inorgánicas u orgánicas habituales como hidróxidos, carbonatos o aminas. Se citan, por ejemplo, hidróxido de sodio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, piridina,
10 triethylamina.

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

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

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

- 25 El procedimiento (H) de acuerdo con la invención se caracteriza porque se

hacen reaccionar compuestos de fórmula (I-a) respectivamente con compuestos (H α) de fórmula (XI) dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un catalizador o (H β) con compuestos de fórmula (XII) dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aceptor de ácido.

- 5 En el procedimiento de preparación (H α) se usa por mol de compuesto de partida de fórmula (I-a) aproximadamente 1 mol de isocianato de fórmula (XI) de 0 a 100° C, preferiblemente de 20 a 50° C.

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

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

Dado el caso se pueden añadir catalizadores para acelerar la reacción. Como catalizadores se pueden usar muy ventajosamente compuestos organoestánicos

- 15 como, por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño.

Se trabaja preferiblemente a presión normal.

En el procedimiento de preparación (H β) se usa por mol de compuesto de partida de fórmula (I-a) aproximadamente 1 mol de cloruro de ácido carbamídico de fórmula (XII) de 0 a 150° C, preferiblemente de 20 a 70° C.

- 20 Como diluyentes añadidos dado el caso se tienen en cuenta todos los disolventes orgánicos polares inertes como éteres, ésteres de ácidos carboxílicos, nitrilos, cetonas, amidas, sulfonas, sulfóxidos o hidrocarburos halogenados.

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

- 25 Si se sintetiza la sal enolato del compuesto (I-a) en una forma de realización

preferida mediante la adición de agentes de desprotonación fuertes (como, por ejemplo, hidruro de sodio o *terc*-butilato de potasio), se puede suprimir la adición posterior de aceptores de ácidos.

Si se usan aceptores de ácidos, se tienen en cuenta bases inorgánicas u
5 orgánicas habituales, citándose por ejemplo hidróxido de sodio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, trietilamina o piridina.

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

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

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

(DABCO), diazabicyclononenos (DBN) o diazabicycloundecenos (DBU).

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

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

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

Los principios activos de acuerdo con la invención son adecuados por su buena

tolerancia por las plantas, toxicidad favorable en animales de sangre caliente y buena tolerancia ambiental para la protección de plantas y órganos de plantas, para aumentar los rendimientos de cosecha, mejorar la calidad de los productos de cosecha y para combatir plagas animales, especialmente de insectos, arácnidos, helmintos, nematodos y moluscos, que aparecen en agricultura, en horticultura, en cría de animales, en bosques, en jardines e instalaciones de tiempo libre, en la protección de existencias y materiales, así como en el sector del higiene. Se pueden usar preferiblemente como agentes fitosanitarios. Son eficaces contra los tipos sensible normales y resistentes, así como contra todos o algunos de los estados de desarrollo. Pertenecen a las plagas citadas anteriormente:

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

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.*, *Epitrimerus 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.*

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., *Cerotoma trifurcata*, *Ceutorrhynchus* spp., *Chaetocnema* spp., *Cleonus mendicus*, *Conoderus* spp., *Cosmopolites* spp., *Costelytra zealandica*,
5 *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., *Hylamoëpha elegans*, *Hylotrupes bajulus*, *Hypera postica*,
10 *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.,
15 *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..
- 20 Del orden de los *Collembola*, por ejemplo, *Onychiurus armatus*.
Del orden de los diplópodos, por ejemplo, *Blaniulus guttulatus*.
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.,
25 *Cochliomyia* spp., *Contarinia* spp., *Cordylobia anthropophaga*, *Culex* spp., *Cuterebra*

spp., *Dacus oleae*, *Dasyneura* spp., *Delia* spp., *Dermatobia hominis*, *Drosophila* spp.,
Echinocnemus spp., *Fannia* spp., *Gastrophilus* spp., *Hydrellia* spp., *Hylemyia* spp.,
Hyppobosca spp., *Hypoderma* spp., *Liriomyza* spp., *Lucilia* spp., *Musca* spp., *Nezara*
 5 *rosae*, *Rhagoletis* spp., *Stomoxys* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Tetanops* spp.,
Tipula spp..

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

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

Además, pueden combatirse protozoos como *Eimeria*.

Del orden de los heterópteros, por ejemplo, *Anasa tristis*, *Antestiopsis* spp.,
Blissus spp., *Calocoris* spp., *Campylomma livida*, *Cavelerius* spp., *Cimex* spp., *Collaria*
 25 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*,
Monalonion atratum, *Nezara* spp., *Oebalus* spp., *Pentomidae*, *Piesma quadrata*,
Piezodorus spp., *Psallus* spp., *Pseudacysta persea*, *Rhodnius* spp., *Sahlbergella*
5 *singularis*, *Scaptocoris castanea*, *Scotinophora* spp., *Stephanitis nashi*, *Tibraca* spp.,
Triatoma spp.

Del orden de los homópteros, por ejemplo, *Acyrtosipon* spp., *Acrogonia* spp.,
Aeneolamia spp., *Agonoscena* spp., *Aleurodes* spp., *Aleulobus barodensis*,
Aleurothrixus spp., *Amrasca* spp., *Anuraphis cardui*, *Aonidiella* spp., *Aphanostigma*
10 *piri*, *Aphis* spp., *Arboridia apicalis*, *Aspidiella* spp., *Aspidiotus* spp., *Atanus* spp.,
Aulacorthum solani, *Bemisia* spp., *Brachycaudus helichrysi*, *Brachycolus* spp.,
Brevicoryne brassicae, *Calligypona marginata*, *Carneocephala fulgida*, *Ceratovacuna*
lanigera, *Cercopidae*, *Ceroplastes* spp., *Chaetosiphon fragaefolii*, *Chionaspis*
tegalensis, *Chlorita onukii*, *Chromaphis juglandicola*, *Chrysomphalus ficus*, *Cicadulina*
15 *mbila*, *Coccoomytilus 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., *Lao- delphax striatellus*,
20 *Lecanium* spp., *Lepidosaphes* spp., *Lipaphis erysimi*, *Macrosiphum* spp., *Mahanarva*
spp., *Melanaphis sacchari*, *Metcalfiella* spp., *Metopolophium dirhodum*, *Monellia*
costalis, *Monelliopsis pecanis*, *Myzus* spp., *Nasonovia ribisnigri*, *Nephotettix* spp.,
Nilaparvata lugens, *Oncometopia* spp., *Orthezia praelonga*, *Parabemisia myricae*,
Paratrioza spp., *Parlatoria* spp., *Pemphigus* spp., *Peregrinus maidis*, *Phenacoccus*
25 spp., *Phloeomyzus passerinii*, *Phorodon humuli*, *Phylloxera* spp., *Pinnaspis*

aspidistae, *Planococcus* spp., *Protopulvinaria pyriformis*, *Pseudaulacaspis pentagona*,
Pseudococcus spp., *Psylla* spp., *Pteromalus* spp., *Pyrilla* spp., *Quadraspidotus* spp.,
Quesada gigas, *Rastrococcus* spp., *Rhopalosiphum* spp., *Saissetia* spp., *Scaphoides*
titanus, *Schizaphis graminum*, *Selenaspidus articulatus*, *Sogata* spp., *Sogatella*
5 *furcifera*, *Sogatodes* spp., *Stictocephala festina*, *Tenalaphara malayensis*, *Tinocallis*
caryaefoliae, *Tomaspis* spp., *Toxoptera* spp., *Trialeurodes* spp., *Trioza* spp.,
Typhlocyba spp., *Unaspis* spp., *Viteus vitifolii*, *Zygina* spp..

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

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

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

Del orden de los lepidópteros, por ejemplo, *Acronicta major*, *Adoxophyes* spp.,
15 *Aedia leucomelas*, *Agrotis* spp., *Alabama* spp., *Amyelois transitella*, *Anarsia* spp.,
Anticarsia spp., *Argyroplote* spp., *Barathra brassicae*, *Borbo cinnara*, *Bucculatrix*
thurberiella, *Bupalus piniarius*, *Busseola* spp., *Cacoecia* spp., *Caloptilia theivora*,
Capua reticulana, *Carpocapsa pomonella*, *Carposina niponensis*, *Cheimatobia*
brumata, *Chilo* spp., *Choristoneura* spp., *Clysia ambiguella*, *Cnaphalo-* *cerus* spp.,
20 *Cnephasia* spp., *Conopomorpha* spp., *Conotrachelus* spp., *Copitarsia* spp., *Cydia* spp.,
Dalaca noctuides, *Diaphania* spp., *Diatraea saccharalis*, *Earias* spp., *Ecdytolopha*
aurantium, *Elasmopalpus lignosellus*, *Eidana 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.,
25 *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*,
 5 *Mocis* spp., *Mythimna separata*, *Nymphula* spp., *Oiketicus* spp., *Oria* spp., *Orthaga*
 spp., *Ostrinia* spp., *Oulema oryzae*, *Panolis flammea*, *Parnara* spp., *Pectinophora* spp.,
Perileucoptera spp., *Phthorimaea* spp., *Phyllocnistis citrella*, *Phyllonorycter* spp., *Pieris*
 spp., *Platynota stultana*, *Plusia* spp., *Plutella xylostella*, *Prays* spp., *Prodenia* spp.,
Protoparce spp., *Pseudaletia* spp., *Pseudoplusia includens*, *Pyrausta nubilalis*,
 10 *Rachiplusia nu*, *Schoenobius* spp., *Scirpophaga* spp., *Scotia segetum*, *Sesamia* spp.,
Sparganothis spp., *Spodoptera* spp., *Stathmopoda* spp., *Stomopteryx subsecivella*,
Synanthedon spp., *Tecia solanivora*, *Thermesia gemmatilis*, *Tinea pellionella*, *Tineola*
bisselliella, *Tortrix* spp., *Trichoplusia* spp., *Tuta absoluta*, *Virachola* spp..

Del orden de los ortópteros, por ejemplo, *Acheta domesticus*, *Blatta orientalis*,
 15 *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, *Scutigerella immaculata*.

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

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

25 Pertenecen a los nematodos parásitos de plantas, 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.*.

Los compuestos de acuerdo con la invención se pueden usar dado el caso en concentraciones o cantidades de aplicación determinadas también como herbicidas, protectores, reguladores del crecimiento o agentes para mejorar las propiedades de las plantas, o como microbicidas, por ejemplo, como fungicidas, antimicóticos, bactericidas, viricidas (incluyendo agentes contra viroides) o como agentes contra MLO (organismo similar a micoplasma) y RLO (organismo similar a Rickettsia). Se pueden usar dado el caso también como productos intermedios o de partida para la síntesis de otros principios activos.

Los principios activos pueden transformarse en las formulaciones habituales como soluciones, emulsiones, polvos de pulverización; suspensiones de base acuosa y oleosa, polvos, productos de espolvoreo, pastas, polvos solubles, gránulos, gránulos de suspensión, concentrados de suspensión-emulsión, sustancias naturales y sintéticas impregnadas con principio activo, fertilizantes así como microencapsulaciones en sustancias poliméricas.

Estas formulaciones se preparan de modo conocido, por ejemplo, mediante mezclado de los principios activos con extensores, como disolventes líquidos y/o vehículos sólidos, dado el caso usando agentes tensioactivos, como emulsionantes y/o dispersantes y/o espumantes. La preparación de las formulaciones se realiza bien en equipos adecuados o también antes o durante la aplicación.

Como coadyuvantes pueden ser de uso aquellas sustancias que son adecuadas para conferir al propio agente y/o a preparaciones derivadas de este (por ejemplo, líquidos de pulverización, desinfectantes de semillas) propiedades

especiales, como determinadas propiedades técnicas y/o también propiedades biológicas especiales. Como coadyuvantes típicos se tienen en cuenta: extensores, disolventes y vehículos.

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

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

De acuerdo con la invención vehículo significa una sustancia natural o sintética, orgánica o inorgánica, que puede ser sólida o líquida, con la que se mezclan o combinan los principios activos para mejor aplicabilidad, de forma particular para la aplicación sobre plantas o partes de plantas. El vehículo sólido o líquido es en general
25 inerte y se debería poder usar en agricultura.

Se tienen en cuenta como vehículos sólidos:

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

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

101
cefalina y lecitina y fosfolípidos sintéticos.

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

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

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

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

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

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

Los principios activos de acuerdo con la invención se pueden presentar además en el uso como insecticidas en sus formulaciones comerciales, así como en
25 las formas de aplicación preparadas a partir de estas formulaciones, mezclados con

102
sinergistas. Los sinergistas son compuestos mediante los que se controla el efecto de los principios activos, sin que el sinergista mismo añadido deba ser eficazmente activo.

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

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

15 La aplicación tiene lugar en uno de los modos habituales adaptados a las formas de aplicación.

De acuerdo con la invención, se pueden tratar todas las plantas y partes de planta. Por plantas se entiende, a este respecto, todas las plantas y poblaciones de plantas, como plantas silvestres deseadas y no deseadas o plantas de cultivo (incluyendo plantas de cultivo de aparición natural). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que pueden obtenerse mediante procedimientos de cultivo y optimización convencionales o mediante procedimientos biotecnológicos y de tecnología genética o combinaciones de estos procedimientos, incluyendo las plantas transgénicas e incluyendo las variedades de plantas protegibles por el derecho de protección de variedades o las variedades de plantas no protegibles. Por partes de planta debe

20

25

entenderse todas las partes y órganos de la planta aéreos y subterráneos, como brote, hoja, flor y raíz, citándose por ejemplo hojas, agujas, tallos, troncos, flores, cuerpos fructíferos, frutos y semillas, así como raíces, tubérculos y rizomas. Pertenecen a las partes de planta también productos de cosecha así como material de reproducción vegetativa y generativa, por ejemplo esquejes, tubérculos, rizomas, acodos y semillas.

El tratamiento de acuerdo con la invención de plantas y partes de planta con los principios activos se realiza directamente o mediante exposición a su entorno, hábitat o espacio de almacenamiento según los procedimientos de tratamiento habituales, por ejemplo, mediante inmersión, pulverización, vaporización, nebulización, dispersión, extensión, inyección y en material reproductivo, especialmente en semillas, además mediante envolturas de una o varias capas.

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

De forma especialmente preferida, se tratan plantas de acuerdo con la invención de las variedades de plantas respectivamente comerciales o que se encuentran en uso. Por variedades de plantas, se entienden plantas con nuevas propiedades ("rasgos"), que se cultivan tanto mediante cultivo convencional, mediante

mutagénesis o mediante técnicas de ADN recombinante. Éstas pueden ser variedades, biotipos y genotipos.

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

15 Pertenecen a las plantas o variedades de plantas transgénicas preferidas de acuerdo con la invención para tratar (obtenidas por ingeniería genética) todas las plantas que mediante la modificación por ingeniería genética han obtenido material genético que confiere a estas plantas propiedades valiosas especialmente ventajosas ("rasgos"). Son ejemplos de dichas propiedades mejor crecimiento de planta,
20 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.
25 Son ejemplos adicionales y especialmente destacados de dichas propiedades una

defensa elevada de las plantas frente a parásitos animales y microbianos, como frente a insectos, ácaros, hongos fitopatógenos, bacterias y/o virus, así como una tolerancia elevada de las plantas frente a determinados principios activos herbicidas. Como ejemplos de plantas transgénicas, se citan las plantas de cultivo importantes como cereales (trigo, arroz), maíz, soja, patata, remolacha, tomate, guisante y otras variedades de hortalizas, algodón, tabaco, colza, así como plantas frutales (con los frutos manzana, pera, cítricos y uvas), siendo especialmente destacadas maíz, soja, patata, algodón, tabaco y colza. Como propiedades ("rasgos"), se destacan especialmente la defensa elevada de las plantas frente a insectos, arácnidos, nemátodos y caracoles, especialmente por aquellas toxinas generadas en las plantas mediante el material genético de *Bacillus thuringiensis* (por ejemplo, mediante los genes CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb y CryIF, así como sus combinaciones) (en adelante, "plantas Bt"). Como propiedades ("rasgos"), se destacan especialmente también la defensa elevada de las plantas frente a hongos, bacterias y virus mediante resistencia sistémica adquirida (SAR), sistemina, fitoalexinas, desencadenantes, así como genes de resistencia y las correspondientes proteínas y toxinas expresadas. Como propiedades ("rasgos"), se destacan especialmente también la tolerancia elevada de las plantas frente a determinados principios activos herbicidas, por ejemplo, imidazolinonas, sulfonilureas, glifosato o fosfinotricina (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), Nucotn® (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 fosfinotricina, 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 I general o las mezclas de principios activos de acuerdo con la invención. Los intervalos preferidos dados anteriormente en los principios activos o mezclas son también válidos para el tratamiento de estas plantas. Se destaca especialmente el tratamiento de plantas con las composiciones o mezclas citadas especialmente en el presente texto.

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

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

Del orden de los malófagos y los subórdenes amblicerinos así como isnocerinos, por ejemplo, *Trimenopon spp.*, *Menopon spp.*, *Trinoton spp.*, *Bovicola spp.*, *Werneckiella spp.*, *Lepikentron spp.*, *Damalina spp.*, *Trichodectes spp.*, *Felicola spp.*

- 5 Del orden de los dípteros y los subórdenes nematoceros, así como braquiceros, 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.*, *Pbilipomyia spp.*, *Braula spp.*, *Musca spp.*, *Hydrotaea spp.*, *Stomoxys spp.*, *Haematobia spp.*, *Morellia*
10 *spp.*, *Fannia spp.*, *Glossina spp.*, *Calliphora spp.*, *Lucilia spp.*, *Chrysomyia spp.*, *Wohlfahrtia spp.*, *Sarcophaga spp.*, *Oestrus spp.*, *Hypoderma spp.*, *Gasterophilus spp.*, *Hippobosca spp.*, *Lipoptena spp.*, *Melophagus spp.*

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

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

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

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

- Del orden de los actinédidos (*Prostigmata*) y acarididos (*Astigmata*), por
25 ejemplo, *Acarapis spp.*, *Cheyletiella spp.*, *Ornithocheyletia spp.*, *Myobia spp.*,

Psorergates spp., *Demodex spp.*, *Trombicula spp.*, *Listrophorus spp.*, *Acarus spp.*, *Tyrophagus spp.*, *Caloglyphus spp.*, *Hypodectes spp.*, *Pterolichus spp.*, *Psoroptes spp.*, *Chorioptes spp.*, *Otodectes spp.*, *Sarcoptes spp.*, *Notoedres spp.*, *Knemidocoptes spp.*, *Cytodites spp.*, *Laminosioptes spp.*

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

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

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

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

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

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

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

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

lepismas como *Lepisma saccharina*.

Por materiales industriales se entiende en el presente contexto materiales inertes como, por ejemplo, plásticos, adhesivos, colas, papeles y cartones, cuero, madera, productos del procesamiento de la madera y agentes de recubrimiento.

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

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

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

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

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

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

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

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

- 25 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.*

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

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

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

Del orden de los saltadores (*Saltatoria*), *Acheta domesticus.*

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

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

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

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

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

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

25

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

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

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

Del orden de los heterópteros, por ejemplo, *Cimex hemipterus*, *Cimex lectularius*, *Rhodinus prolixus*, *Triatoma infestans*.

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

La aplicación se realiza en aerosoles, pulverizadores sin presión, por ejemplo,
15 pulverizadores de bombeo y atomización, nebulizadores automáticos, nebulizadores, espumas, geles, productos de vaporización con placas vaporizadoras de celulosa o plástico, vaporizadores de líquido, vaporizadores de gel y membrana, vaporizadores propulsores, sistemas de vaporización sin energía o pasivos, papeles antipolillas, saquitos antipolillas y geles antipolillas, en forma de gránulos o polvos, en cebos
20 dispersados o trampas con cebo.

Los compuestos de acuerdo con la invención de fórmula (I) (principios activos) presentan una actividad herbicida extraordinaria contra un amplio espectro de plantas dañinas anuales mono- y dicotiledóneas de importancia económica. También son
abarcadas por los principios activos plantas dañinas de hoja perenne de difícil control,
25 que surgen de rizomas, trozos de raíz u otros órganos duraderos.

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

5 El efecto ventajoso de la tolerancia por las plantas de cultivo de las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención es especialmente muy pronunciado a determinadas relaciones de concentración. Sin embargo, las relaciones en peso de principio activo en las combinaciones de principios activos pueden variar en intervalos relativamente grandes. En general, corresponden a 10 parte en peso de principio activo de fórmula (I) de 0,001 a 1000 partes en peso, preferiblemente 0,01 a 100 partes en peso, de forma especialmente preferida 0,05 a 20 partes en peso de uno de los compuestos de mejora de la tolerancia en las plantas de cultivo (antídotos/protectores) citados anteriormente en (b').

Las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención se aplican 15 en general en forma de formulaciones preparadas. Sin embargo, los principios activos contenidos en las combinaciones de principios activos pueden mezclarse también en formulaciones individuales en la aplicación, es decir, aplicarse en forma de mezclas en tanque.

Para determinados fines de aplicación, especialmente en el procedimiento 20 post-emergencia, puede ser ventajoso además incorporar a las formulaciones como aditivos adicionales aceites minerales o vegetales tolerables para plantas (por ejemplo, el preparado comercial "Rako Binol") o sales de amonio como, por ejemplo, sulfato de amonio o rodanuro de amonio.

Las nuevas combinaciones de principios activos pueden emplearse como tales, 25 en forma de sus formulaciones o de las formas de aplicación preparadas mediante

112
dilución adicional a partir de las mismas, como soluciones, suspensiones, emulsiones, polvos, pastas y gránulos listos para usar. La aplicación ocurre de modo habitual, por ejemplo, mediante vertido, rociado, pulverización, espolvoreo o dispersión.

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

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

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

Con los principios activos de acuerdo con la invención se pueden tratar todas las plantas y partes de planta. Por plantas se entienden, a este respecto, todas las
20 plantas y poblaciones de plantas como plantas salvajes deseadas y no deseadas o plantas de cultivo (incluyendo plantas de cultivo de aparición natural). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que pueden obtenerse mediante procedimientos de crianza y optimización convencionales o mediante procedimientos biotecnológicos y de tecnología genética o combinaciones de estos procedimientos, incluyendo las plantas
25 transgénicas e incluyendo las especies de plantas protegibles por el derecho de

protección de especies o las especies de plantas no protegibles. Por partes de planta deben entenderse todas las partes y órganos de la planta aéreos y subterráneos, como brote, hoja, flor y raíz, citándose por ejemplo hojas, agujas, tallos, troncos, flores, cuerpos fructíferos, frutos y semillas, así como raíces, tubérculos y rizomas.

- 5 Pertenece a las partes de planta también productos de cosecha así como material de reproducción vegetativa y generativa, por ejemplo esquejes, tubérculos, rizomas, acodos y semillas.

- El tratamiento de acuerdo con la invención de plantas y partes de planta con los principios activos se realiza directamente o mediante exposición a su entorno, espacio vital o espacio de almacenamiento según los procedimientos de tratamiento habituales, por ejemplo, mediante inmersión, pulverización, vaporización, nebulización, dispersión, extensión, inyección y en material reproductivo, especialmente en semillas, además mediante revestimientos de una o varias capas.

- Por tanto es objeto de la presente invención también un procedimiento para combatir plantas no deseadas o para la regulación del crecimiento de plantas, preferiblemente en cultivos de plantas en los que se aplican uno o varios de los compuestos de acuerdo con la invención sobre las plantas (por ejemplo, plantas dañinas como malas hierbas mono- o dicotiledóneas o plantas de cultivo no deseadas), la semilla (por ejemplo, grano, semillas u órganos de reproducción vegetativa como nódulos o partes de brotes con capullos) o la superficie sobre la que crecen las plantas (por ejemplo, la superficie de cultivo). A este respecto se pueden aplicar los compuestos de acuerdo con la invención, por ejemplo en provisiones (dado el caso también mediante incorporación al suelo), procedimientos de pre-emergencia o de post-emergencia. De forma particular son de citar a modo de ejemplo algunos representantes de malas hierbas mono- y dicotiledóneas que se pueden controlar con

los compuestos de acuerdo con la invención, sin que se deba considerar esta cita una limitación a determinadas especies.

Malas hierbas monocotiledóneas de los géneros: *Aegilops, Agropyron, Agrostis, Alopecurus, Apera, Avena, Brachiaria, Bromus, Cenchrus, Commelina,*
 5 *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.*

Malas hierbas dicotiledóneas de los géneros: *Abutilon, Amaranthus, Ambrosia,*
 10 *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,*
 15 *Rotala, Rumex, Salsola, Senecio, Sesbania, Sida, Sinapis, Solanum, Sonchus, Sphenoclea, Stellaria, Taraxacum, Thlaspi, Trifolium, Urtica, Veronica, Viola, Xanthium.*

Las plantas citadas se pueden tratar de forma especialmente ventajosa de acuerdo con la invención con los compuestos de fórmula general I o bien con las
 20 mezclas de principios activos de acuerdo con la invención. Los intervalos preferidos indicados anteriormente en los principios activos o mezclas son válidos también para el tratamiento de estas plantas. Es de destacar especialmente el tratamiento de plantas con los compuestos o mezclas indicados especialmente en el presente texto.

Si se aplican los compuestos de acuerdo con la invención antes de la
 25 germinación en la superficie del suelo, se impide entonces por completo la

emergencia de los brotes de malas hierbas o las malas hierbas crecen hasta el estadio de hojas en germinación fijándose luego su crecimiento y muriendo definitivamente tras emergencia de tres a cuatro semanas.

En la aplicación de los principios activos sobre las partes de la planta verdes en el procedimiento de post-emergencia se da tras el tratamiento la parada del crecimiento y las plantas dañinas permanecen en el estadio de crecimiento presente en el momento de la aplicación o mueren tras un tiempo determinado, de modo que de esta forma se excluye una concurrencia de malas hierbas dañinas en las plantas de cultivo muy pronta y perjudicial.

Si bien los compuestos de acuerdo con la invención presentan una extraordinaria actividad herbicida frente a malas hierbas mono- y dicotiledóneas, las plantas de cultivo de cultivos de relevancia económica, por ejemplo, cultivos dicotiledóneos de los géneros *Arachis*, *Beta*, *Brassica*, *Cucumis*, *Cucurbita*, *Helianthus*, *Daucus*, *Glycine*, *Gossypium*, *Ipomoea*, *Lactuca*, *Linum*, *Lycopersicon*, *Miscanthus*, *Nicotiana*, *Phaseolus*, *Pisum*, *Solanum*, *Vicia*, o cultivos monocotiledóneos de los géneros *Allium*, *Ananas*, *Asparagus*, *Avena*, *Hordeum*, *Oryza*, *Panicum*, *Saccharum*, *Seeale*, *Sorghum*, *Triticale*, *Triticum*, *Zea*, no se ven esencialmente o prácticamente dañadas en función de la estructura del respectivo compuesto de acuerdo con la invención y su cantidad de aplicación. Los presentes compuestos son muy adecuados por estos motivos para combatir selectivamente crecimientos de plantas no deseadas en cultivos de plantas como plantas de aprovechamiento agrícola o plantas ornamentales.

Adicionalmente los compuestos de acuerdo con la invención (en función de su estructura y de la cantidad de aplicación respectivas) presentan propiedades regulatorias del crecimiento sobresalientes en plantas de cultivo. Estos intervienen de

forma regulatoria en el metabolismo propio de las plantas y con ello pueden usarse para influir de forma intencionada en las sustancias internas de la planta y facilitar la cosecha como, por ejemplo, desencadenando la desecación y clímax vegetativo. Adicionalmente son adecuados también para el control general e inhibición del crecimiento vegetativo no deseado sin que mueran con ello las plantas. Una inhibición del crecimiento vegetativo juega en muchos cultivos mono- y dicotiledóneos un gran papel ya que se puede reducir o impedir por completo, por ejemplo, la formación de criaderos.

Como ya se ha citado anteriormente, pueden tratarse según la invención todas las plantas y sus partes. En una forma de realización preferida, se tratan tipos de plantas y especies de plantas de origen silvestre u obtenidos mediante procedimientos de cultivo biológico convencional, como cruzamiento o fusión de protoplastos, así como sus partes. En una forma de realización preferida adicional, se tratan plantas transgénicas y tipos de plantas que se han obtenido mediante procedimientos de tecnología genética dado el caso en combinación con procedimientos convencionales (organismos modificados genéticamente) y sus partes. Los términos "partes" o "partes de plantas" o "partes de planta" se han ilustrado anteriormente.

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

Según el tipo de planta o especie de planta, su hábitat y condiciones de crecimiento (suelo, clima, periodo vegetativo, alimentación), pueden aparecer también efectos superaditivos ("sinérgicos") mediante el tratamiento de acuerdo con la

invención. Así, son posibles, por ejemplo, cantidades de aplicación reducidas y/o ampliaciones del espectro de acción y/o un reforzamiento del efecto de las sustancias y agentes utilizables de acuerdo con la invención, mejor crecimiento de plantas, mayor tolerancia frente a altas o bajas temperaturas, mayor tolerancia a sequía o frente al contenido de agua o sales del suelo, mayor rendimiento de floración, recolección facilitada, aceleramiento de la maduración, mayores rendimientos de cosecha, mayor calidad y/o mayor valor nutritivo de los productos de cosecha, mayor capacidad de almacenamiento y/o procesabilidad de los productos de cosecha, que superan los efectos que realmente se esperan.

Debido a sus propiedades herbicidas y regulatorias del crecimiento de plantas los principios activos se pueden usar también para combatir plantas dañinas en cultivos de plantas conocidas o modificadas por ingeniería genética en desarrollo. Las plantas transgénicas se caracterizan en general por propiedades especialmente ventajosas, por ejemplo, por resistencias frente a determinados pesticidas, sobre todo determinados herbicidas, resistentes frente a enfermedades de plantas o agentes patógenos de enfermedades de plantas como determinados insectos o microorganismos como hongos, bacterias o virus. Otras propiedades especiales se refieren, por ejemplo, a la cosecha en lo que se refiere a cantidad, calidad, capacidad de almacenamiento, composición y sustancias contenidas especiales. De este modo se conocen plantas transgénicas con mayor contenido en almidón o calidad modificada del almidón o aquellas con otra composición de ácidos grasos de la cosecha. Pueden encontrarse otras propiedades especiales en cuanto a tolerancia o resistencia frente a estresores abióticos, por ejemplo, calor, frío, sequía, salinidad y radiación ultravioleta.

Se prefiere el uso de los compuestos de acuerdo con la invención de fórmula

(I) en cultivos transgénicos de importancia económica de plantas de aprovechamiento y ornamentales, por ejemplo, de cereales como trigo, cebada, centeno, avena, mijo, arroz, mandioca y maíz o también cultivos de remolacha azucarera, algodón, soja, colza, patata, tomate, guisantes y otras variedades de hortalizas.

5 Los compuestos de fórmula (I) se pueden usar preferiblemente como herbicidas en cultivos de plantas de aprovechamiento, que son resistentes frente a los efectos fitotóxicos de herbicidas o bien se han hecho resistentes por ingeniería genética.

Las vías habituales para la preparación de nuevas plantas que presentan
10 propiedades modificadas en comparación con las plantas existentes hasta ahora consisten, por ejemplo, en procedimientos de cultivo clásicos y la generación de mutantes. De forma alternativa se pueden producir nuevas plantas con propiedades modificadas con ayuda de procedimientos de ingeniería genética (véanse, por ejemplo, los documentos EP-A-0221044, EP-A-0131624). Se describieron, por
15 ejemplo, en varios casos

- modificaciones por ingeniería genética de plantas de cultivo con el fin de la modificación del almidón sintetizado en las plantas (por ejemplo, los documentos WO 92/11376, WO 92/14827, WO 91/19806),
- plantas de cultivo transgénicas que son resistentes frente a determinados
20 herbicidas del tipo de glufosinato (véanse, por ejemplo, los documentos EP-A-0242236, EP-A-242246) o glifosato (documento WO 92/00377) o de sulfonilureas (documentos EP-A-0257993, US-A-5013659),
- plantas de cultivo transgénicas, por ejemplo algodón, con la capacidad de producir toxinas de *Bacillus thuringiensis* (toxinas Bt), que hacen las plantas
25 resistentes frente a determinadas plagas (documentos EP-A-0142924, EP-A-

0193259).

- plantas de cultivo transgénicas con composición de ácidos grasos modificada (documento WO 91/13972).
- plantas de cultivo modificadas por ingeniería genética con nuevas sustancias
5 contenidas o secundarias, por ejemplo, nuevas fitoalexinas que provocan una mayor resistencia a enfermedades (documentos EPA 309862, EPA0464461)
- plantas modificadas por ingeniería genética con fotorrespiración reducida, que presentan mayor rendimiento y mayor tolerancia al estrés (documento EPA 0305398).
- 10 - plantas de cultivo transgénicas que producen proteínas farmacéuticas o de importancia diagnóstica ("molecular pharming")
- plantas de cultivo transgénicas que se caracterizan por mayores rendimientos o mejor calidad
- plantas de cultivo transgénicas que se caracterizan por una combinación, por
15 ejemplo, de las nuevas propiedades anteriormente citadas ("gene stacking")

En principio se conocen múltiples técnicas de biología molecular con las que se pueden preparar las nuevas plantas transgénicas con propiedades modificadas; véase, por ejemplo I. Potrykus y G. Spangenberg (eds.) Gene Transfer to Plants, Springer Lab Manual (1995), editorial Springer Berlín, Heidelberg, o Christou, "Trends
20 in Plant Science" 1 (1996) 423-431).

Para manipulaciones de ingeniería genética de este tipo se pueden usar moléculas de ácido nucleico en plásmidos, que permiten una mutagénesis o una modificación de secuencias por recombinación de secuencias de ADN. Con ayuda de procedimientos convencionales se pueden llevar a cabo cambios de bases, separar
25 secuencias parciales o incorporar secuencias naturales o de síntesis. Para la unión de

fragmentos de ADN entre ellos se pueden aplicar adaptadores o conectores en los fragmentos, véase por ejemplo Sambrook y col., 1989, Molecular Cloning, A Laboratory Manual, 2ª edición Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY; o Winnacker "Gene und Klon", VCH Weinheim 2ª edición 1996.

5 La preparación de células de plantas con actividad reducida de un producto génico se puede conseguir, por ejemplo, con la expresión de al menos un ARN antisentido correspondiente a un ARN en sentido para la consecución de un efecto de co-supresión o la expresión de al menos un ribozima construido correspondiente, que escinde el transcripto específico del producto génico anteriormente citado.

10 A tal fin se pueden usar por un lado moléculas de ADN que comprenden la secuencia de codificación completa de un producto génico incluyendo secuencias de flaqueo eventualmente presentes, así como también moléculas de ADN que comprenden sólo partes de la secuencia de codificación, debiendo ser estas partes suficientemente largas para provocar en las células un efecto antisentido. Es posible
15 también el uso de secuencias de ADN que presentan un alto grado de homología con las secuencias de codificación de un producto génico pero que no son completamente idénticas.

En la expresión de moléculas de ácido nucleico en plantas puede estar localizada la proteína sintetizada en cualquier compartimento discrecional de las
20 células de la planta. Para alcanzar la localización en un compartimento determinado se puede unir por ejemplo la región de codificación con secuencias de ADN que aseguran la localización en un compartimento determinado. Tales secuencias son conocidas por el especialista en la técnica (véanse, por ejemplo, Braun y col., EMBO J. 11 (1992), 3219-3227; Wolter y col., Proc. Natl. Acad. Sei. USA 85 (1988), 846-850;
25 Sonnewald y col., Plant J. 1 (1991), 95-106). La expresión de las moléculas de ácido

nucleico puede tener lugar también en los orgánulos de las células de plantas.

Las células de plantas transgénicas pueden regenerarse según técnicas conocidas dando plantas completas. Las plantas transgénicas pueden ser principalmente plantas de cualquier especie de planta discrecional, es decir, tanto
5 plantas monocotiledóneas como también dicotiledóneas.

De este modo se pueden obtener plantas transgénicas que presentan propiedades modificadas mediante sobreexpresión, supresión o inhibición de genes homólogos (= naturales) o secuencias génicas o expresión de genes heterólogos (= extraños) o secuencias génicas.

10 Preferiblemente se pueden usar los compuestos (I) de acuerdo con la invención en cultivos transgénicos que son resistentes frente a sustancias como, por ejemplo, dicamba o frente a herbicidas que inhiben enzimas esenciales de plantas por ejemplo, acetolactosintasas (ALS), EPSP sintasas, glutaminasintasas (GS) o hidroxifenilpiruvato dioxigenasas (HPPD), contra herbicidas respectivos del grupo de
15 sulfonilureas, de glifosatos, glufosinatos o benzoilisoxazoles y principios activos análogos.

Con el uso de principios activos de acuerdo con la invención en cultivos transgénicos aparecen frecuentemente además de los efectos que se observan en otros cultivos frente a plantas dañinas, efectos que son específicos de la aplicación en
20 el cultivo transgénico respectivo, por ejemplo, un espectro de malas hierbas modificado o especialmente ampliado, que se puede combatir, cantidades de aplicación modificadas que se pueden usar para la aplicación, preferiblemente buena capacidad de combinación con los herbicidas frente a los que es resistente el cultivo transgénico, así como influencia en la vegetación y cosecha de plantas de cultivo
25 transgénicas.

Por tanto es objeto de la invención también el uso de compuestos de acuerdo con 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 aplicar en forma de polvos para pulverización, concentrados emulsionables, soluciones pulverizables, productos en polvo para espolvoreo o gránulos en las preparaciones habituales. Son por tanto objeto de la invención también agentes herbicidas y reguladores del crecimiento en plantas que contienen compuestos de acuerdo con la invención.

Los compuestos de acuerdo con la invención se pueden formular de distinta forma según predeterminen los parámetros biológicos y/o químico-físicos. Como posibilidades de formulación se tienen en cuenta, por ejemplo: polvos humectables para pulverizar (WP), polvos solubles en agua (SP), concentrados solubles en agua, concentrados emulsionables (EC), emulsiones (EW) como emulsiones aceite-en-agua y agua-en-aceite, soluciones pulverizables, concentrados en suspensión (SC), dispersiones basadas en aceite o en agua, soluciones miscibles con aceite, suspensiones en cápsula (CS), productos en polvo para espolvoreo (DP), desinfectantes, gránulos para aplicación por dispersión y en suelo, gránulos (GR) en forma de gránulos en forma de microgránulos, gránulos para pulverizar, gránulos revestidos y gránulos para adsorción, gránulos dispersables en agua (WG), gránulos solubles en agua (SG), formulaciones ULV (ultra bajo volumen) microcápsulas y ceras.

En principio estos tipos de formulación individuales son conocidos y se describen, por ejemplo, en Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", tomo 7, C. editorial Hanser Munich, 4ª edición 1986; Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N. Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 3ª

edición 1979, G. Goodwin Ltd. Londres.

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

En base a estas formulaciones se pueden preparar también combinaciones con otras sustancias de efecto pesticida como, por ejemplo, insecticidas, acaricidas, herbicidas, fungicidas así como agentes protectores, fertilizantes y/o reguladores del crecimiento, por ejemplo, en forma de una formulación acabada como mezcla en tanque.

Los polvos humectables para pulverizar son preparados dispersables de forma uniforme en agua que además del principio activo contienen una sustancia de dilución o inerte así como tensioactivos de tipo iónico y/o no iónico (humectantes, dispersantes), por ejemplo alquilfenoles polioxietilados, alcoholes grasos polioxietilados, aminas grasas polioxietiladas, étersulfatos de alcohol graso y poliglicol, alcanosulfonatos, bencenosulfonatos de alquilo, ligninosulfonato sódico, 2,2'-dinaftilmetano-6,6'-disulfonato sódico, dibutilnaftalin-sulfonato sódico o también oleoilmetiluronato sódico. Para la preparación de polvos humectables para pulverizar se muelen los principios activos herbicidas, por ejemplo, en equipos habituales como

molinos de martillo, molinos de aire forzado y molinos de chorro de aire y simultáneamente o a continuación se mezclan con los agentes coadyuvantes de la formulación.

Se preparan concentrados emulsionables mediante solución del principio activo en un disolvente orgánico, por ejemplo, butanol, ciclohexanona, dimetilformamida, xileno o también aromatos o hidrocarburos de alto punto de ebullición o mezclas de disolventes orgánicos con adición de uno o varios tensioactivos de tipo iónico y/o no iónico (emulsionantes). Como emulsionantes se pueden usar, por ejemplo: sales cálcicas del ácido alquilarilsulfónico como dodecylbencenosulfonato de Ca o emulsionantes no iónicos como ésteres de poliglicol y ácido graso, alquilarilpoliglicoléteres, éteres de alcohol graso y poliglicol, productos de condensación de óxido de propileno y óxido de etileno, alquilpoliéteres, ésteres de sorbitán como, por ejemplo, ésteres de sorbitán y ácido graso o ésteres de polioxietileno y sorbitán como, por ejemplo, ésteres de ácido graso de polioxietileno y sorbitán.

El producto en polvo para espolvoreo se obtiene mediante molienda del principio activo con sustancias sólidas finamente distribuida, por ejemplo, talco, arcillas naturales como caolín, bentonita y pirofilita o tierra de diatomeas.

Los concentrados en suspensión están basados en agua o en aceite. Estos pueden prepararse, por ejemplo, mediante molienda en húmedo mediante molinos de bolas comerciales y dado el caso adición de tensioactivos como ya se citó, por ejemplo, en los otros tipos de formulación.

Se pueden preparar emulsiones, por ejemplo, emulsiones de aceite en agua (EW) por ejemplo mediante agitadores, molinos de coloides y/o mezcladores estáticos con uso de disolventes orgánicos acuosos y dado el caso tensioactivos como ya se

citaron anteriormente, por ejemplo, en los otros los tipos de formulación.

Se pueden preparar gránulos bien mediante atomización del principio activo sobre material inerte granulado con capacidad de adsorción, o mediante aplicación de concentrados de principio activo mediante adhesivos, por ejemplo poli(alcohol vinílico),
5 poliacrilato de sodio o también aceites minerales, sobre la superficie de vehículos como arena, caolinitas o de material inerte granulado. También se pueden granular principios activos adecuados en la forma habitual para la preparación de gránulos de fertilizantes – en caso que se desee en mezcla con fertilizantes.

Se preparan gránulos dispersables en agua por lo general según el
10 procedimiento habitual como secado por pulverización, granulación en lecho fluidizado, granulación en platos, mezcla con mezcladores de alta velocidad y extrusión sin material inerte sólido.

Para la preparación de gránulos en plato, lecho fluidizado, extrusor, y pulverización véanse, por ejemplo, procedimientos en "Spray-Drying Handbook"
15 tercera edición 1979, G. Goodwin Ltd., Londres; J.E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, páginas 147 y siguientes; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", quinta edición, McGraw-Hill, Nueva York 1973, páginas 8-57.

Para otras particularidades relativas a la formulación de protectores de plantas véase, por ejemplo, G.C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and
20 Sons, Inc., Nueva York, 1961, páginas 81-96 y J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5ª edición, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, páginas 101-103.

Las preparaciones agroquímicas contienen por lo general de 0,1 a 99% en peso, de forma particular de 0,1 a 95% en peso de compuestos de acuerdo con la
25 invención.

La concentración de principios activos en polvos humectables para pulverizar es, por ejemplo, de aproximadamente 10 a 90% en peso, el resto hasta 100% en peso se compone de componentes de formulación habituales. En concentrados emulsionables la concentración de principios activos es de aproximadamente 1 a 90, 5 preferiblemente de 5 a 80% en peso. Las formulaciones en forma de polvo contienen de 1 a 30% en peso de principio activo, preferiblemente al menos de 5 a 20% en peso de principio activo, las soluciones pulverizables contienen aproximadamente de 0,05 a 80, preferiblemente de 2 a 50% en peso de principio activo. En gránulos dispersables en agua el contenido de principio activo depende en parte de si el compuesto activo se 10 presenta en forma líquida o sólida y qué coadyuvantes de granulación, cargas y similares se usan. El contenido en principio activo en los gránulos dispersables en agua se encuentra, por ejemplo, entre 1 y 95% en peso, preferiblemente entre 10 y 80% en peso.

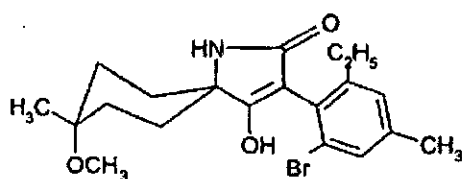
Además las formulaciones de principios activos citadas contienen dado el caso 15 los respectivos adhesivos, humectantes, dispersantes, emulsionantes, agentes de penetración, conservantes, anticongelantes y disolventes, cargas, vehículos y colorantes, antiespumantes, inhibidores de la evaporación y agentes que influyen en el valor del pH y la viscosidad habituales.

La designación "principios activos" o "compuestos" también incluye aquí en 20 todo caso las combinaciones de principios activos citadas.

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

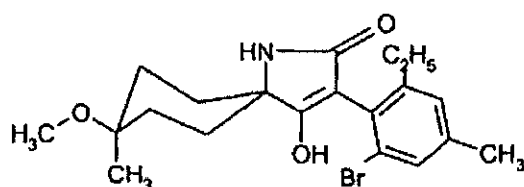
Ejemplos de preparación:

Ejemplo I-a-1, I-a-2



I-a-1

Isómero trans



I-a-2

Isómero cis

Se disponen 0,46 g (4,1 mmol) de terc-butilato de potasio en 4 ml de N,N-dimetilacetamida (DMA). Se gotea a 20° C 0,6 g (1,36 mmol) del compuesto según el ejemplo II-7 en 10 ml DMA y se agita durante 2 h. Se vierte la mezcla de reacción en agua enfriada con hielo, se acidifica con ácido clorhídrico diluido, se extrae con cloruro de metileno, se seca y se evapora. Se somete el residuo a cromatografía en gel de sílice con cloruro de metileno/acetato de etilo (3 : 1). Se obtiene 0,09 g (15 % del valor teórico) del compuesto 1-a-1 de p.f. 219° C y 0,1 g (16 % del valor teórico) del compuesto 1-a-2 de p.f. 178° C.

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

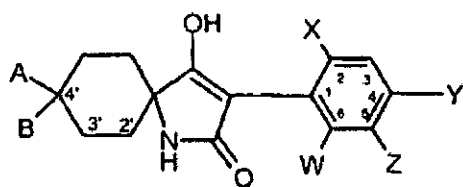
Isómero trans

1,03 (t, 3H, CH₂-CH₃), 1,09 (s, 3H, CH₃), 1,05-1,24 (m, 2H, CH₂), 1,60-1,68 (m, 2H, CH₂), 1,74- 1,78 (m, 2H, CH₂), 2,04-2,12 (m, 2H, CH₂), 2,28 (s, 3H, Ar-CH₃), 2,40-2,46 (m, 2H, Ar-CH₂-CH₃), 3,10 (s, 3H, OCH₃), 7,02 (s, 1H, Ar-H), 7,26 (s, 1H, Ar-H), 7,82 (s, a, 1H, NH), 10,52 (s, 1H, OH).

Isómero cis

1,03 (t, 3H, CH₂-CH₃), 1,18 (s, 3H, CH₃), 1,47-1,58 (m, 2H, CH₂), 1,66-1,93 (m, 6H, CH₂), 2,28 (s, 3H, Ar-CH₃), 2,40-2,46 (m, 2H, Ar-CH₂CH₃), 3,15 (s, 3H, OCH₃), 7,02 (s, 1H, Ar-H), 7,26 (s, 1H, Ar-H), 7,72 (s, a, 1H, NH), 10,53 (s, 1H, OH).

De forma análoga a los ejemplos (I-a-1) y (I-a-2) y según las indicaciones generales para la preparación se obtiene los siguientes compuestos de fórmula (I-a)



(Ia)

Ej. N°	W	X	Y	Z	A	B	P.f. ° C	Isómero
1-a-3	CH ₃	CH ₃	Cl	H	OCH ₃	CH ₃	286	cis/trans aprox. 1:5
1-a-4	CH ₃	CH ₃	Br	H	OCH ₃	CH ₃	308	trans
1-a-5	CH ₃	Cl	Cl	H	OCH ₃	CH ₃	312	trans
1-a-6	H	CH ₃	H	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	100	trans
1-a-7	CH ₃	OCH ₃	Cl	H	OCH ₃	CH ₃	239	cis/trans aprox. 1:4
1-a-8	C ₂ H ₅	OCH ₃	Cl	H	OCH ₃	CH ₃	237	Trans
1-a-9	C ₂ H ₅	OCH ₃	Cl	H	OCH ₃	CH ₃	239	cis/trans aprox. 4:1
1-a-10	CH ₃	CH ₃	H	4-Cl- Ph	OCH ₃	CH ₃	254	trans
1-a-11	CH ₃	CH ₃	H	4-Cl- Ph	OCH ₃	CH ₃	265	trans
1-a-12	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	259	trans
1-a-13	CH ₃	OCH ₃	Cl	H	OC ₂ H ₅	CH ₃	216	trans
1-a-14	CH ₃	OCH ₃	Cl	H	OC ₂ H ₅	CH ₃	108	cis
1-a-15	H	CH ₃	H	4-F-Ph	OCH ₃	CH ₃	143	trans
1-a-16	CH ₃	CH ₃	H	Br	OCH ₃	CH ₃	241	trans
1-a-17	CH ₃	CH ₃	Cl	H	OC ₂ H ₅	CH ₃	260	trans

1-a-18	CH ₃	CH ₃	H	4-F-Ph	OC ₂ H ₅	CH ₃	142	cis
1-a-19	CH ₃	CH ₃	H	4-F-Ph	OCH ₃	CH ₃	276	trans
1-a-20	CH ₃	CH ₃	Cl	H	OCH ₃	CH ₃	273	trans
1-a-21	CH ₃	CH ₃	Cl	H	OCH ₃	CH ₃	258	cis
1-a-22	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	OC ₂ H ₅	CH ₃	140	trans
1-a-23	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	OC ₂ H ₅	CH ₃	¹⁾	cis
1-a-24	C ₂ H ₅	OCH ₃	Cl	H	OCH ₃	C ₂ H ₅	²⁾	cis
1-a-25	C ₂ H ₅	OCH ₃	Cl	H	OCH ₃	C ₂ H ₅	218	trans
1-a-26	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	C ₂ H ₅	251	trans
1-a-27	CH ₃	CH ₃	Br	H	OCH ₃	C ₂ H ₅	185	trans
1-a-28	CH ₃	CH ₃	Cl	H	OCH ₃	C ₂ H ₅	230	Cis
1-a-29	CH ₃	CH ₃	Cl	H	OCH ₃	C ₂ H ₅	Descomposición	trans
1-a-30	CH ₃	CH ₃	H	4-F-Ph	OCH ₃	C ₂ H ₅	Descomposición	cis
1-a-31	CH ₃	CH ₃	H	4-F-Ph	OCH ₃	C ₂ H ₅	Descomposición	trans
1-a-32	C ₂ H ₅	OCH ₃	Cl	H	OCH ₃	C ₂ H ₅	92	trans
1-a-33	C ₂ H ₅	OCH ₃	Cl	H	OCH ₃	C ₂ H ₅	96	trans
1-a-34	CH ₃	CH ₃	H	4-F-Ph	OCH ₃	C ₂ H ₅	159	trans
1-a-35	CH ₃	OCH ₃	Cl	H	OCH ₃	C ₂ H ₅	243	trans
1-a-36	CH ₃	OCH ₃	Cl	H	OCH ₃	C ₂ H ₅	Cera	cis
1-a-37	C ₂ H ₅	Br	CH ₃	H	OCH ₃	C ₂ H ₅	³⁾	trans
1-a-38	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	212	trans/cis 18:1
1-a-39	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	300	trans/cis 1:2
1-a-40	CH ₃	Br	Cl	H	OCH ₃	CH ₃	294	cis

132

1-a-41	CH ₃	Cl	Br	H	OCH ₃	CH ₃	319	cis
1-a-42	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	Cl	H	OCH ₃	CH ₃	178	trans
1-a-43	H	CH ₃	Cl	H	OCH ₃	CH ₃	219	cis
1-a-44	H	Cl	Cl	H	OCH ₃	CH ₃	312	cis
1-a-45	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	254	trans
1-a-46	CH ₃	Br	Cl	H	OCH ₃	CH ₃	304	trans
1-a-47	CH ₃	Cl	Br	H	OCH ₃	CH ₃	324	trans
1-a-48	CH ₃	C ₂ H ₅	Br	H	OCH ₃	CH ₃	274	trans
1-a-49	CH ₃	C ₂ H ₅	Br	H	OCH ₃	CH ₃	281	cis
1-a-50	H	CH ₃	Cl	H	OCH ₃	CH ₃	245	trans
1-a-51	H	Cl	Cl	H	OCH ₃	CH ₃	238	trans
1-a-52	CH ₃	Cl	4-Cl- Ph	H	OCH ₃	CH ₃	293	trans
1-a-53	CH ₃	Cl	4-Cl- Ph	H	OCH ₃	CH ₃	302	cis
1-a-54	CH ₃	CH ₃	4-Cl- Ph	H	OCH ₃	CH ₃	237	trans
1-a-55	CH ₃	OC ₂ H ₅	Cl	H	OCH ₃	CH ₃	⁴⁾	trans
1-a-56	CH ₃	CH ₃	Br	H	OCH ₃	CH ₃	⁵⁾	cis/trans aprox. 7:1
1-a-57	CH ₃	CH ₃	Br	H	OCH ₃	CH ₃	⁶⁾	trans
1-a-58	C ₂ H ₅	OCH ₃	Cl	H	OCH ₃	CH ₃	91	Mezcla cis/trans
1-a-59	C ₂ H ₅	Br	CH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	115	Mezcla cis/trans

1-a-60	CH ₃	CH ₃	4-Cl- Ph	H	OCH ₃	CH ₃	251	cis/trans aprox.
1-a-61	CH ₃	CH ₃	4-Cl- Ph	H	OCH ₃	CH ₃	185-195	cis/trans aprox.
1-a-62	C ₂ H ₅	Br	CH ₃	H	OCH ₃	C ₂ H ₅	122	trans
1-a-63	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	OCH ₃	C ₂ H ₅	254-255	trans
1-a-64	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	OCH ₃	C ₂ H ₅	81	cis/trans aprox. 2:1
1-a-65	CH ₃	C ₂ H ₅	Br	H	OCH ₃	C ₂ H ₅	250-252	trans
1-a-66	CH ₃	C ₂ H ₅	Br	H	OCH ₃	C ₂ H ₅	76	cis
1-a-67	H	CH ₃	H	4-F-Ph	OCH ₃	C ₂ H ₅	115-117	trans
1-a-68	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	C ₂ H ₅	216-219	trans
1-a-69	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	H	OCH ₃	C ₂ H ₅	7)	cis
1-a-70	CH ₃	CH ₃	H	4-F-Ph	OCH ₃	C ₃ H ₇	8)	cis
1-a-71	CH ₃	CH ₃	H	4-F-Ph	OCH ₃	C ₃ H ₇	9)	trans

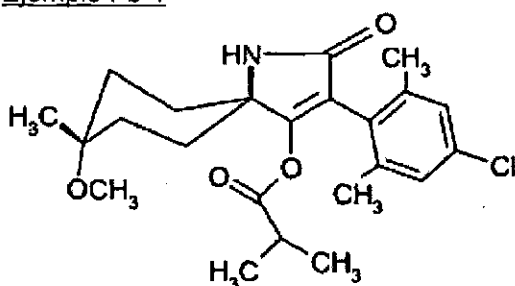
Ph = fenilo

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

- 1) 1,09 (tr, 3H, CH₂CH₁), 1,46-1,50 (cm, 2H), 2,04 (s, 6H, 2xArCH₃), 2,22 (s, 3H, Ar-4-CH₃), 3,44 (c, 2H₅ O CH₂CH₃)
- 5 2) 0,77 (t, 3H, CH₂CH₂), 1,00 (tr, 3H, CH₂CH₃), 2,43 (dc, 2H, Ar-CH₂CH₃), 3,66 (s 3H, ArOCH₃)
- 3) 0,85 (t, 3H, CH₂CH₃), 1,03 (t, 3H, Ar-CH₂-OJ₃), 1,11-1,14 (dm, 1H, CH₂), 1,21-1,24 (dm, 1H, CH₂), 1,41-1,47 (c, 2H, CH₂-CH₃), 2,28 (s, 3H, Ar-CH₃), 2,40-2,46 (dc, 2H, Ar- CH₂CH₃), 7,02 (s, 1H, Ar-H), 7,26 (s, 1H, Ar-H), 7,84 (s, a, 1H,
- 10

- NH), 10,52 (s, 1H, OH)
- 4) 1,07 (s, 3H, CH₃), 1,20 (t, 3H, OCH₂CH₃), 2,09 (s, 3H, Ar-CH₃), 3,87-3,94 (m, 2H, Q-CH₂-CH₃)
- 5) 1,09 (t, 3H, CH₂-CH₃), 1,20 (s, 3H, CH₃), 2,08 (s, 6H, Ar-CH₃), 3,41-3,46 (c, 2H, OCH₂-CH₃), 7,21 (s, 2H, Ar-H), 7,8 (s, a, 1H, NH)
- 6) 1,10 (s, 3H, CH₃), 1,10 (t, 3H, CH₂CH₃), 2,08 (s, 6H, Ar-CH₃), 3,3-3,35 (c, 2H, OCH₂CH₃), 7,2 (s, 2H, Ar-H), 7,88 (s, a, 1H-NH)
- 7) 0,79 (t, 3H, CH₂-CH₃), 1,02 (t, 6H, Ar-CH₂-CH₃), 1,56-1,62 (c, 2H, CH₂-CH₃), 2,26 (s, 3H, Ar-CH₃), 2,33-2,37 (c, 4H, Ar-CH₂-CH₃), 3,10 (s, 3H, OCH₃), 6,84 (s, 2H, Ar-H), 7,72 (s, a, 1H, NH)
- 8) 0,92 (t, 3H, CH₂-CH₃), 1,97, 2,12 (2s, 6H, Ar-CH₃), 3,10 (s, 3H, OCH₃), 7,03-7,05 (d, 1H, Ar-H), 7,10-7,12 (d, 1H, Ar-H), 7,25-7,32 (m, 4H, Ar-H), 8,03 (s, a, 1H, NH)
- 9) 0,90 (t, 3H, CH₂-CH₃), 1,97, 2,12 (2s, 6H, Ar-CH₃), 3,05 (s, 3H, OCH₃), 7,03-7,05 (d, 1H, Ar-H), 7,10-7,12 (d, 1H, Ar-H), 7,12-7,32 (m, 4H, Ar-H), 8,11 (s, a, 1H, NH),

Ejemplo I-b-1



α -Isómero trans

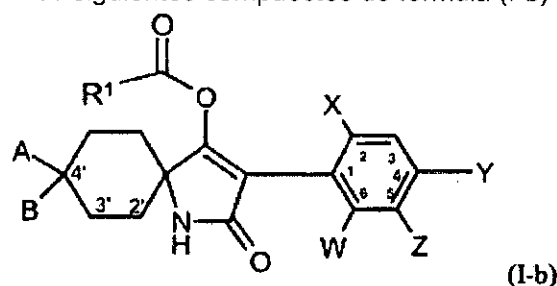
- 20 Se disponen 0,525 g (1,5 mmol) del compuesto según el ejemplo (I-a-3) en 20 ml de acetato de etilo (AE), se adicionan 0,21 ml (1,5 mmol) de trietilamina y 10 mg de

4-N,N-dimetil-aminopiridina. Se añade gota a gota a reflujo 0,16 ml (1,5 mmol) de cloruro de ácido isobutírico en 1,5 ml de AE y se agita durante 2 h. Tras el enfriamiento se concentra y se somete el residuo a cromatografía en gel de sílice con cloruro de metileno/acetato de etilo 10:1. Se obtienen 0,45 g (71% del valor teórico) de punto de fusión 236° C.

RMN ^1H (400 MHz, d_6 -DMSO), desplazamiento δ en ppm

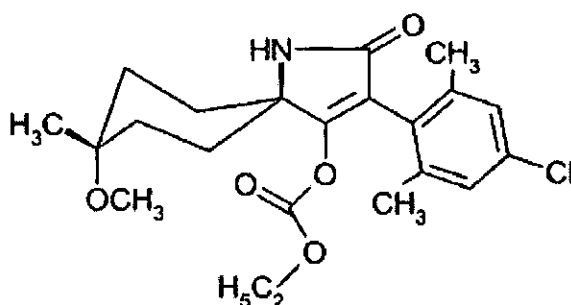
0,94-0,96 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,09 (s, 3H, CH_3), 1,21-1,23 (dm, 2H, CH_2), 1,62-1,63 (tm, 2H, CH_2), 1,77-1,79 (dm, 2H, CH_2), 1,91-1,97 (tm, 2H, CH_2), 2,11 (s, 6H, ArCH_3), 2,62-2,65 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3,07 (s, 3H, OCH_3), 7,13 (s, 2H, Ar-H), 9,04 (s, a, 1H, NH).

De forma análoga al ejemplo (I-b-1) y según las indicaciones generales para la preparación se obtiene los siguientes compuestos de fórmula (I-b)



Ej. N°	W	X	Y	Z	A	B	R ¹	P.f. °C	Isómero
1-b-2	CH ₃	CH ₃	Br	H	OCH ₃	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	228	trans

15 Ejemplo I-c-1

 α -Isómero trans

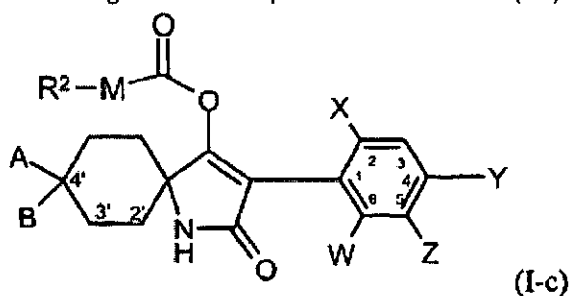
Se disponen 525 mg (1,5 mmol) del compuesto según el ejemplo (I-a-3) en 20 ml de diclorometano, se adicionan 0,21 ml (1,5 mmol) de trietilamina y 10 mg de 4-N,N-dimetilaminopiridina. Se gotea a temperatura ambiente 0,14 ml (1,5 mmol) de éster etílico del ácido clorofórmico en 1 ml de diclorometano y se agita durante 1 h. Se evapora el disolvente y se somete el residuo a cromatografía en gel de sílice con cloruro de metileno/éster etílico del ácido acético 10:1.

Rendimiento: 0,35g (54% del valor teórico) de punto de fusión 238° C.

10 RMN ^1H (400 MHz, CD_3CN); desplazamiento δ en ppm:

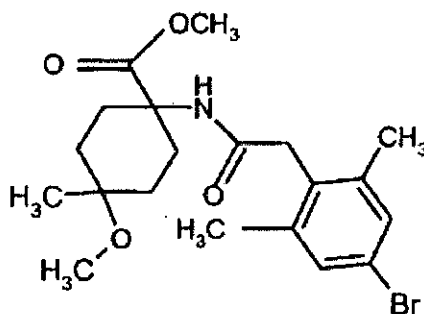
1,06 (t, 3H, CH_2CH_3), 1,15 (s, 3H, CH_3), 1,34-1,39 (d, m, 2H, CH_2), 1,50-1,58 (dt, 2H, CH_2), 2,05- 2,12 (dt, 2H, CH_2), 3,15 (s, 3H, OCH_3), 3,98-4,03 (c, 2H, OCH_2CH_3), 7,10 (s, 2H, Ar-H), 7,3 (s, a, 1H, NH).

De forma análoga al ejemplo (I-c-1) y según las indicaciones generales para la
15 preparación se obtiene los siguientes compuestos de fórmula (I-c)



Ej. N°	W	X	Y	Z	A	B	M	R ²	P.f. °C	Isómero
-1-c-2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	O	C ₂ H ₅	178-182	trans
-1-c-3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	O	C ₂ H ₅	205-211	cis
-1-c-4	CH ₃	CH ₃	Br	H	OCH ₃	C ₂ H ₅	O	C ₂ H ₅	234	trans

Ejemplo II-1

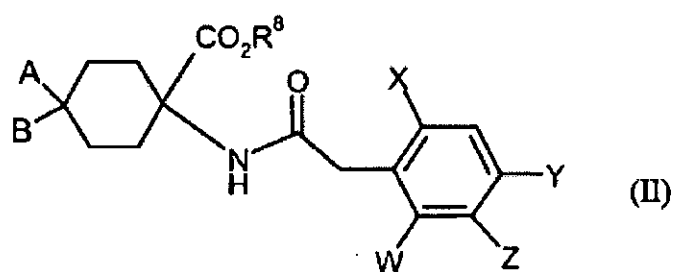


Se disponen 5,23 g (22 mmol) del compuesto según el ejemplo (XIV-I) en 80 ml de tetrahidrofurano (THF) y se adicionan 6,1 ml (44 mmol) de trietilamina. A continuación se añade con agitación rápida a 20° C 5,23 g (20 mmol) de cloruro de ácido 4-bromo-2,6-dimetil-fenil-acético en 10 ml de THF. Después de 4 h de agitación a 40° C se concentra y se somete el residuo a cromatografía en gel de sílice con un gradiente de cloruro de metilo + 0 → 10% de éster etílico del ácido acético.

10 Rendimiento: 4,3 g (36 % del valor teórico), p.f. 158° C

RMN ¹H (400 MHz, CD₃CN): δ = 1,08, 1,10 (2s, 3H, CH₃), 2,25, 2,27 (2s, 6H, ArCH₃), 3,11, 3,13 (2s, 3H, OCH₃), 3,50-3,57 (ms, 5H, CO₂CH₃, COCH₂), 7,20, 7,21 (2s, 2H, ArH) ppm.

De forma análoga al ejemplo (II-1) y según las indicaciones generales para la preparación se obtiene los siguientes compuestos de fórmula (II). El enriquecimiento de los isómeros se realiza mediante procedimientos de cromatografía preferiblemente en gel de sílice.

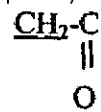


Ej. N°	W	X	Y	Z	A	B	R ⁸	P.f. °C	Isómero
II-2	CH ₃	CH ₃	Cl	H	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	150	Mezcla
II-3	H	CH ₃	H	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	119	Mezcla
II-4	C ₂ H ₅	Br	CH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	152	cis/trans aprox. 1:4
II-5	CH ₃	Cl	Cl	H	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	144	Mezcla
II-6	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	135	Mezcla
II-7	C ₂ H ₅	Br	CH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	Cera	cis/trans aprox. 13:5
II-8	CH ₃	CH ₃	Cl	H	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	147	cis
II-9	CH ₃	CH ₃	H	4-Cl-Ph	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	Cera	cis/trans aprox. 1:4
II-10	H	CH ₃	H	4-F-Ph	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	148	Mezcla
II-11	CH ₃	CH ₃	H	4-F-Ph	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	Cera	Mezcla
II-12	CH ₃	OCH ₃	Cl	H	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	137	Mezcla
II-13	CH ₃	OCH ₃	Cl	H	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	Cera	cis/trans aprox. 1:2
II-14	C ₂ H ₅	OCH ₃	Cl	H	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	163	Mezcla
II-15	CH ₃	CH ₃	H	4-F-Ph	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	Cera	Mezcla
II-16	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	121	cis/trans

									aprox. 4:9
II-17	CH ₃	CH ₃	Cl	H	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	145	Mezcla
II-18	C ₂ H ₅	OCH ₃	Cl	H	OCH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	122	cis
II-19	C ₂ H ₅	OCH ₃	Cl	H	OCH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	Cera	trans
II-20	CH ₃	OCH ₃	Cl	H	OCH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	171	Mezcla
II-21	CH ₃	CH ₃	Cl	H	OCH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	188	Mezcla
II-22	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	Cl	H	OCH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	170	Mezcla
II-23	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	164	Mezcla
II-24	CH ₃	CH ₃	Br	H	OCH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	196	Mezcla
II-25	CH ₃	CH ₃	H	4-Cl-Ph	OCH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	109	cis/trans aprox. 1:4
II-26	CH ₃	CH ₃	H	4-F-Ph	OCH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	Cera	cis/trans aprox. 1:10
II-27	C ₂ H ₅	Br	CH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	181	trans
II-28	CH ₃	CH ₃	Cl	H	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	¹⁾	trans
II-29	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	160	Mezcla
II-30	CH ₃	Cl	Br	H	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	156	Mezcla
II-31	CH ₃	Br	Cl	H	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	166	Mezcla
II-32	CH ₃	C ₂ H ₅	Br	H	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	150	Mezcla
II-33	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	136	Mezcla
II-34	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	Cl	H	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	167	Mezcla
II-35	H	CH ₃	Cl	H	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	134	Mezcla
II-36	H	Cl	Cl	H	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	149	Mezcla
II-37	C ₂ H ₅	Br	CH ₃	H	OC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	129-130	Mezcla cis/trans

									aprox. 3:5
II-38	CH ₃	CH ₃	H	4-Cl-Ph	OC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	Cera	Mezcla cis/trans aprox. 3:4
II-39	CH ₃	CH ₃	Br	H	OC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	154-155	cis/trans aprox. 1:3
II-40	CH ₃	OC ₂ H ₅	Cl	H	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	Cera	Mezcla
II-42	CH ₃	OCH ₃	Cl	H	OC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	Cera	Mezcla
II-43	C ₂ H ₅	Br	CH ₃	H	OCH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	Cera	Trans
II-44	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	149-151	Mezcla
II-45	H	CH ₃	H	4-F-Ph	OCH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	60-62	Mezcla
II-46	CH ₃	C ₂ H ₅	Br	H	OCH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	183	Mezcla
II-47	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	OCH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	Cera	Mezcla
II-48	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	H	OCH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	166-168	Mezcla
II-49	CH ₃	CH ₃	H	4-F-Ph	OCH ₃	C ₃ H ₇	CH ₃	Cera	Mezcla

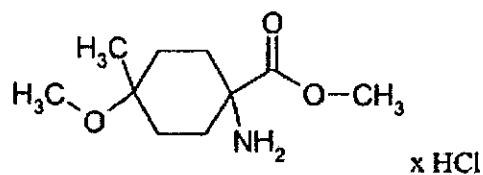
¹H RMN (400 MHz, CD₃CN): desplazamiento δ en ppm: 1,09 (s, 3H, CH₃), 1,34-1,42



(tm, 2H, CH₂), 2,27 (s, 6H, Ar-CH₃), 3,11 (s, 3H, OCH₃), 3,56 (s, 5H,

CO₂CH₃), 6,56 (s, a, 1H, NH), 7,07 (s, 2H, Ar-H)

5 Ejemplo XIV-I



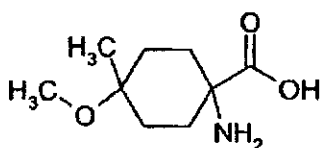
Se disponen 7,2 g (32 mmol) del compuesto según el ejemplo XVII-I en argon

en 150 ml de metanol de 0 a 5° C. Se gotea 10 ml de cloruro de tionilo y se agita durante 30 minutos a 0° C y durante 24 h a 40° C, hasta que se genera una solución transparente. A continuación se enfría a 5° C y se succiona el residuo. La solución se evapora en rotavapor y se cristaliza el residuo con cloruro de metileno / hexano.

5 Rendimiento: 5,9 g (76 % del valor teórico)

RMN ¹H (400 MHz, d₆-DMSO): δ = 1,07, 1,10 (2s, 3H, CH₃), 3,08, 3,09 (2s, 3H, OCH₃), 3,75, 3,76 (s, 3H, CO₂CH₃) ppm.

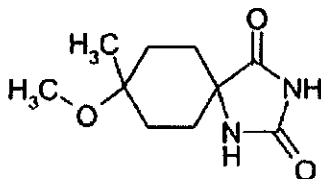
Ejemplo XVII-1



10 Se suspenden 6,85 g del compuesto según el ejemplo XVIII-1 en 80 ml de KOH al 30% y argon y se agita a reflujo durante la noche.

Se evapora en rotavapor hasta aproximadamente 25% del volumen; se fija a pH 2 a 0-10° C con HCl concentrado. Se evapora la solución con rotavapor y se seca. Se usa el residuo directamente en la esterificación en XIV-1.

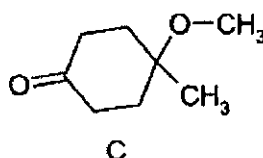
15 Ejemplo XVIII-1



Se disponen en 120 ml de agua carbonato de amonio (27 g) y cianuro de sodio (2,92 g). Comenzando a temperatura ambiente se gotea 7,7 g de 4-metoxi-4-metilciclohexanona y se agita la mezcla de reacción durante cuatro horas de 55° C a 60° C, se concentra a 50 ml, luego se agita de 0° a 5° C durante dos horas, se succiona a aproximadamente -2° C y se seca tras lavar con un poco agua enfriada con hielo.

Rendimiento: 6.9 g (52% del valor teórico) mezcla de isómeros cis/trans aproximadamente 1:2 según RMN, RMN ¹H (400 MHz, d₆-DMSO): δ = 1,06, 1,11 (2s, 3H, CH₃), 3,08, 3,10 (2s, 3H, OCH₃), 7,86, 8,21 (s, a, 1H, NH).

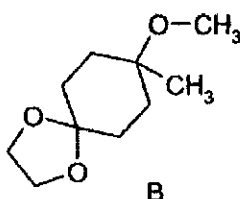
- Preparación de 4-metoxi-4-metil-ciclohexanona (según Wulff, D y col, 5 Synthesis 1999, 415- 422)



- En vaso de precipitados de 600 ml se adicionan a 8,9 g del compuesto B en 50 ml de THF y 70 ml de agua 9 ml de HCl concentrado. Se agita durante 2 horas a 20° C y se neutraliza con NaOH al 20% a pH 7. Se evapora en rotavapor y se extrae con 10 MtB-éter/agua; se lava la fase orgánica con solución de NaCl saturada, se seca y se evapora en rotavapor.

Se obtienen 7,7 g (= 82,7 % del valor teórico) de 4-metoxi-4-metil-ciclohexanona con una pureza de 62% según CG/EM, que se usa sin más purificación directamente en la síntesis de (XXI-1).

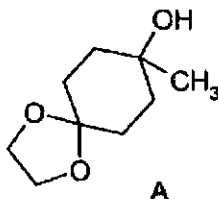
- 15 Preparación de B



- En un matraz de tres bocas de 100 ml se agitan en argon 3,5 g de hidruro de sodio 3 x con 20 ml hexano pa. (el hexano se añade con pipeta). Se adicionan 20 ml de THF. Se añade por goteo a 20° C 7,6 g del compuesto A en 80 ml de THF, se agita 20 durante 30 min a 20° C y a continuación se añade rápidamente 11 ml de yoduro de metilo y 1,65 g de bromuro de tetrametilamonio.

Se agita durante la noche a 20° C. Se añade por goteo a 0° C lentamente 10 ml de isopropanol. Se extrae con MtB-éter/agua; Se lava la fase orgánica con solución de NaCl saturada, se seca y se evapora en rotavapor. Se obtiene 9 g (= 80 % del valor teórico) con una pureza del 73% tras CG/EM. Se decanta el producto sin más
5 purificación con ácido clorhídrico dando el producto C.

Preparación de A



Se disponen en un matraz de tres bocas de 4000 ml en argon 1000 ml de tolueno y 1000 ml de solución de bromuro de metilmagnesio 1 molar en THF. Se
10 añade por goteo de 0 a 5° C 156,2 g de 1,4-ciclohexanodion-monoetilenglicol-cetal en 130 ml de THF en el periodo de 2 horas. Se agita durante 4 horas de 0 a 5° C y se adiciona luego 200 ml de solución de NH₄Cl. Se separan las fases; se extrae la fase acuosa con CH₂Cl₂; se secan las fases orgánicas con MgSO₄.

Se destila el disolvente a presión normal y se destila el residuo en una columna
15 Vigreux de 10 cm a 1 mbar/110-115° C.

Se obtienen 152,3 g (= 88 % del valor teórico).

Ejemplo 1

1. Efecto herbicida en pre-emergencia

Se disponen semillas de malas hierbas o plantas de cultivo mono- o
20 dicotiledóneas en tiestos de fibra de madera con tierra arcillosa arenosa recubierta con tierra. Se aplican después sobre la superficie de la tierra de cubierta los compuestos de ensayo formulados en forma de polvos humectables (WP) como suspensión acuosa con una cantidad de aplicación de agua calculada de 600 l/ha con

adición de 0,2% de agente humectante en distintas dosificaciones.

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

Los siguientes compuestos muestran además de los compuestos citados previamente en pre-emergencia con 320 g/ha p.a. frente a *Echinochloa crus-galli* y *Setaria viridis* un efecto ≥ 80 %: I-a-1, I-a-2, I-a-7, I-a-8, I-a-9, I-a-10, I-a-24, I-a-25, I-a-32, I-a-33, I-a-37, I-a-41, I-a-48, I-a-49, I-a-52, I-a-53, I-a-54, I-a-58, I-a-59, I-a-63, I-a-64, I-a-66, I-a-69

2. Efecto herbicida en post-emergencia

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

Además de los compuestos citados previamente los siguientes compuestos muestran en la post-emergencia con 80 g/ha contra *Alopecurus myosuroides*, *Echinochloa crus-galli*, *Lolium multiflorum* y *Setaria viridis* un efecto $\geq 80\%$: I-a-1, I-a-2, I-a-9, I-a-22, I-a-25, I-a-32, I-a-33, I-a-37, I-a-38, I-a-41, I-a-42, I-a-45, I-a-48, I-a-49, I-a-58, I-a-59, I-a-62, I-a-63, I-a-64, I-a-69.

Uso de protectores

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

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

Ensayos en recipiente con cereales en invernadero

Mefenpir 1 día antes de la aplicación de herbicida

Tabla 1

10 días tras aplicación		10 días tras aplicación	
Cantidad	Cebada de verano	Cantidad	Trigo de verano

146

	aplicada g p.a./ha	observado (%)	aplicada g p.a./ha	observado (%)
(I-a-2)	100	30	100	60
	50	10	50	60
			25	50
			12,5	30
(I-a-2) + Mefenpir	100 + 50	2	100 + 50	30
	50 + 50	2	50 + 50	10
			25 + 50	5
			12,5 + 50	3

Tabla 2

	28 días tras aplicación		10 días tras aplicación	
	Cantidad aplicada g p.a./ha	Cebada de verano observado (%)	Cantidad aplicada g p.a./ha	Trigo de verano observado (%)
(I-a-9)	100	50	100	30
	50	20	50	30
			25	20
(I-a-9) + Mefenpir	100 + 50	8	100 + 50	10
	50 + 50	5	50 + 50	10
			25 + 50	5

Tabla 3

	Cantidad aplicada g p.a./ha	10 días tras aplicación	28 días tras aplicación
		Cebada de verano observado (%)	Trigo de verano observado (%)
(I-a-2)	100	50	60
	50	50	60
	25	40	30
	12,5	40	10
(I-a-2) + Mefenpir	100 + 50	20	5
	50 + 50	10	2
	25 + 50	8	0
	12,5 + 50	5	0

Tabla 4

	Cantidad aplicada g p.a./ha	10 días tras aplicación	28 días tras aplicación
		Cebada de verano observado (%)	Trigo de verano observado (%)
(I-a-49)	100	70	50
	50	50	50
	25	50	50
	12,5	40	40
(I-a-49) + Mefenpir	100 + 50	40	30
	50 + 50	20	30
	25 + 50	20	20

	12,5 + 50	5	20
--	-----------	---	----

Tabla 5

28 días tras aplicación		
	Cantidad aplicada g p.a./ha	Trigo de verano observado (%)
(I-a-64)	50	70
	25	60
	12,5	20
(I-a-64) + Mefenpir	50 + 50	20
	25 + 50	10
	12,5 + 50	0

Tabla 6

		28 días tras aplicación	10 días tras aplicación
	Cantidad aplicada g p.a./ha	Cebada de verano observado (%)	Trigo de verano observado (%)
(I-a-69)	100	15	40
	50	10	40
	25	10	30
	12,5		20
(I-a-69) + Mefenpir	100 + 50	5	15
	50 + 50	3	15
	25 + 50	0	10

	12,5 + 50		10
--	-----------	--	----

Ejemplo 2

Ensayo de *Phaedon* (tratamiento de pulverización)

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

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

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

Después del tiempo deseado, se determina el efecto en %. A este respecto,
15 100% significa que todas las larvas de escarabajo habían muerto. 0% significa que
ninguna larva de escarabajo había muerto.

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

ejemplos nº: I-a-3, I-a-4, I-a-5, I-a-10, I-a-15, I-a-12, I-a-14, I-a-13, I-a-17, I-a-
20 19, I-a-18, I-a-26, I-a-20, I-a-22, I-a-27, I-a-28, I-a-29, I-a-34, I-a-36, I-a-38, I-a-39, I-a-
47, I-a-49, I-a-50, I-a-51, I-a-63, I-a-64

Ejemplo 3

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

Disolvente: 78,0 partes en peso de acetona

1,5 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 0,5 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

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

Se pulverizan hojas de maíz (*Zea mays*) con un preparado de principio activo de la concentración deseada y tras secado se aplican orugas cogolleras (*Spodoptera frugiperda*).

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

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

ejemplos n°: I-a-10, I-a-15, I-a-34, I-a-61, I-a-71, I-c-2

Ejemplo 4

Ensayo de *Myzus persicae* (tratamiento de pulverización contra MYZUPE)

Disolvente: 78 partes en peso de acetona

1,5 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 0,5 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

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

Se pulverizan hojas de repollo chino (*Brassica pekinensis*) que están

infestadas por todos los estadios del pulgón verde del melocotonero (*Myzus persicae*), con una preparación de principio activo de concentración deseada.

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

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

ejemplos nº: I-a-3, I-a-4, I-a-5, I-a-6, I-a-7, I-a-8, I-a-9, I-a-2, I-a-1, I-a-10, I-a-11, I-a-15, I-a-12, I-a-14, I-a-13, I-a-16, I-a-17, I-a-19, I-a-18, I-a-24, I-a-20, I-a-21, I-a-22, I-a-23, I-a-26, I-a-27, I-a-29, I-a-30, I-a-31, I-a-33, I-a-34, I-a-35, I-a-36, I-a-37, I-a-38, I-a-39, I-a-40, I-a-41, I-a-42, I-a-43, I-a-44, I-a-45, I-a-46, I-a-47, I-a-48, I-a-49, I-a-50, I-a-51, I-a-52, I-a-53, I-a-54, I-a-55, I-a-57, I-a-58, I-a-59, I-a-60, I-a-61, I-a-62, I-a-63, I-a-64, I-a-65, I-a-66, I-a-67, I-a-69, I-a-70, I-a-71, I-b-1, I-c-1, I-c-2, I-c-3.

Ejemplo 5

15 **Ensayo de *Tetranychus*; resistente a OP (tratamiento de pulverización contra TETRUR)**

Disolvente: 78,0 partes en peso de dimetilformamida

1,5 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 0,5 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

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

RPI2008-65.doc

25 Se pulverizan hojas de judías (*Phaseolus vulgaris*) que están infestadas por

todos los estadios de la araña roja común (*Tetranychus urticae*) con un preparado de principio activo de la concentración deseada.

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

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

ejemplos nº I-a-3, I-a-4, I-a-5, I-a-2, I-a-10, I-a-11, I-a-15, I-a-12, I-a-13, I-a-19, I-a-18, I-a-26, I-a-22, I-a-23, I-a-27, I-a-30, I-a-31, I-a-35, I-a-36, I-a-38, I-a-39, I-a-40,
10 I-a-41, I-a-43, I-a-44, I-a-47, I-a- 51, I-a-52, I-a-53, I-a-60, I-a-61, I-a-68, I-a-71, I-b-1, I-c-1, I-c-2, I-c-3.

Ejemplo 6

Ensayo de *Lucilia cuprina* (LUCICU)

Disolvente: dimetilsulfóxido

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

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

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

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

ejemplo nº: I-a-3

Ejemplo 7

Ensayo de *Boophilus microplus* (inyección a BOOPMI)

Disolvente: dimetilsulfóxido

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

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

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

- En este ensayo, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran buena actividad con una cantidad de aplicación de 20 µg/animal:

ejemplos nº: I-a-3, 1-c-3

Ejemplo 8

Ensayo de *Heliothis virescens* – Tratamiento de plantas transgénicas

Disolvente: 7 partes en peso de acetona

- 20 Emulsionante: 2 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

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

- 25 Se tratan brotes de soja (*Glycine max*) de una variedad transgénica mediante

pulverización con el preparado de principio activo de la concentración deseada, y se depositan encima orugas del tabaco *Heliothis virescens* mientras las hojas permanecen húmedas.

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

5 **Ejemplo 9**

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

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

Disolvente: 7 partes en peso de acetona

10 Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

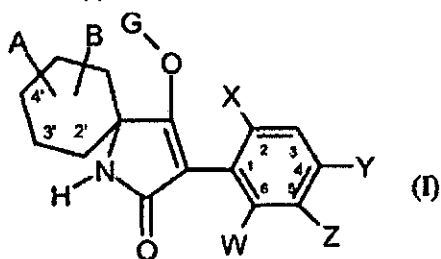
Para la preparación de un preparado de principio activo conveniente, se mezcla 1 parte en peso de principio activo con la cantidad dada de disolvente, se añade la cantidad dada de emulsionante y se diluye el concentrado con agua a la concentración deseada.

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

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

REIVINDICACIONES

1. Compuestos de fórmula (I)



- 5 en la que

W representa hidrógeno, halógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo dado el caso sustituido, alcoxi, alqueniloxi, halogenoalquilo, halogenoalcoxi o ciano,

X representa halógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo dado el caso sustituido, alcoxi, alqueniloxi, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo,

- 10 halogenoalquilo, halogenoalcoxi, halogenoalqueniloxi, nitro o ciano,

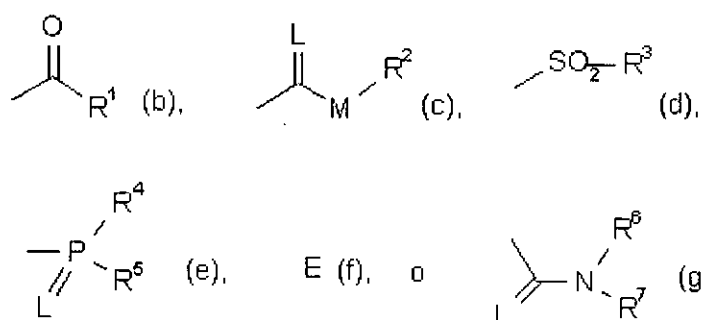
Y y Z representan independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo dado el caso sustituido, alcoxi, halógeno, halogenoalquilo, halogenoalcoxi, ciano, nitro o arilo o heteroarilo respectivamente sustituidos dado el caso,

- 15 A representa alcoxi,

B representa alquilo, en donde

A y B están unidos al mismo átomo de carbono,

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



en los que

E representa un ión metálico o un ión de amonio,

L representa oxígeno o azufre,

5 M representa oxígeno o azufre,

R¹ representa alquilo, alquenilo, alcoxialquilo, alquiltioalquilo o polialcoxialquilo respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno o ciano, o cicloalquilo o heterociclilo respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno, alquilo o alcoxi, o fenilo, fenilalquilo, hetarilo, fenoxialquilo o hetariloxialquilo respectivamente sustituidos dado el caso,

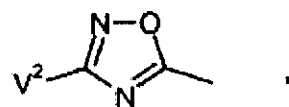
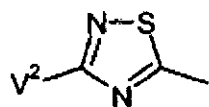
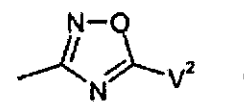
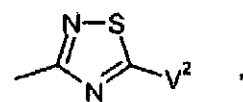
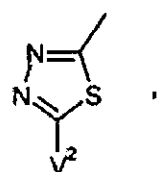
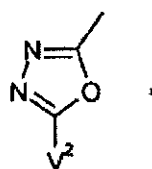
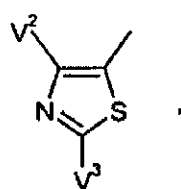
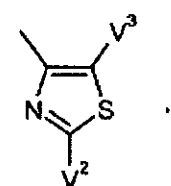
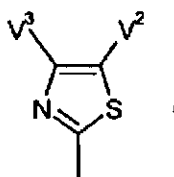
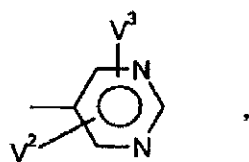
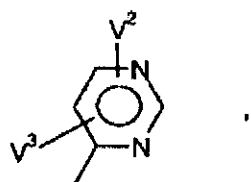
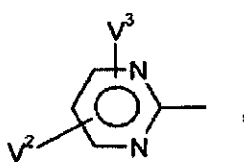
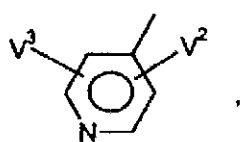
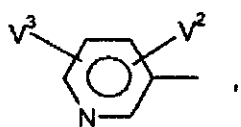
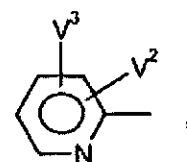
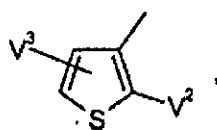
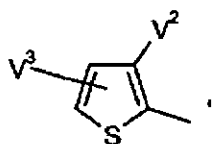
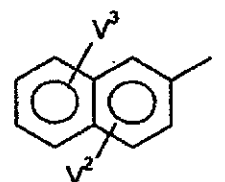
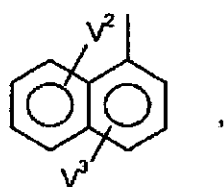
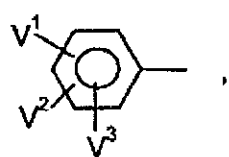
10 R² representa alquilo, alquenilo, alcoxialquilo o polialcoxialquilo respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno o ciano, o cicloalquilo, fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso,

15 R³, R⁴ y R⁵ representan independientemente uno de otro alquilo, alcoxi, alquilamino, dialquilamino, alquiltio, alqueniltio o cicloalquiltio respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno, o fenilo, bencilo, fenoxi o feniltio respectivamente sustituidos dado el caso,

20 R⁶ y R⁷ representan independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alcoxi, alcoxialquilo respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno o ciano, fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso, o forman junto con el átomo de N al que están unidos un ciclo que contiene dado

el caso oxígeno o azufre y dado el caso sustituido.

2. Compuestos de fórmula (I) según la reivindicación 1 en la que
- W representa hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆; cicloalquilo C₃-C₆, alcoxi C₁-C₆, halogenoalquilo C₁-C₄, halogenoalcoxi C₁-C₄ sustituidos dado el caso de una a dos veces con alquilo C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂, flúor, cloro, trifluorometilo o cicloalquilo C₃-C₆; o ciano,
- X representa halógeno, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆; cicloalquilo C₃-C₆, halogenoalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, alquenil C₃-C₆-oxi, alquil C₁-C₆-tio, alquil C₁-C₆-sulfinilo, alquil C₁-C₆-sulfonilo, halogenoalcoxi C₁-C₆, halogenoalquenil C₃-C₆-oxi sustituidos dado el caso de una a dos veces con alquilo C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂, flúor, cloro, trifluormetilo o cicloalquilo C₃-C₆; nitro o ciano,
- Y y Z representan independientemente uno de otro hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆; cicloalquilo C₃-C₆, alcoxi C₁-C₆, halogenoalquilo C₁-C₆, halogenoalcoxi C₁-C₆, ciano, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆ sustituidos dado el caso de una a dos veces con alquilo C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂, flúor, cloro, trifluorometilo o cicloalquilo C₃-C₆; o representa uno de los restos (Het)-arilo



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

V¹ representa hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₆, alquil C₁-C₆-tio, alquil C₁-C₆-sulfinilo, alquil C₁-C₆-sulfonilo, halogenoalquilo C₁-C₄, halogenoalcoxi C₁-C₄, nitro, ciano o fenilo, fenoxi, fenoxialquilo C₁-C₄, fenilalcoxi C₁-C₄, feniltioalquilo C₁-C₄ o fenilalquil C₁-C₄-tio respectivamente sustituidos dado el caso una o varias veces con halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, halogenoalquilo C₁-C₄, halogenoalcoxi C₁-C₄, nitro o ciano,

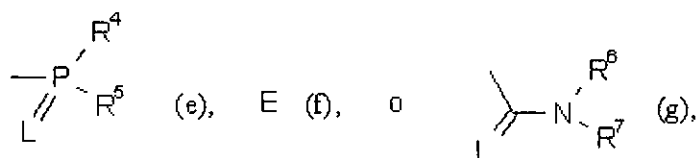
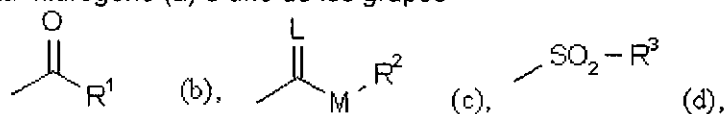
V² y V³ representan independientemente uno de otro hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, halogenoalquilo C₁-C₄ o halogenoalcoxi C₁-C₄,

A representa alcoxi C₁-C₆,

B representa alquilo C₁-C₆,

estando A y B unidos al mismo átomo de carbono,

G representa hidrógeno (a) o uno de los grupos



en los que

E representa un ión metálico o un ión de amonio,

L representa oxígeno o azufre y

M representa oxígeno o azufre,

R¹ representa alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₂₀, alcoxi C₁-C₈-alquilo C₁-C₈, alquil

- C_1-C_8 -tio-alquilo C_1-C_8 o poli-alcoxi C_1-C_8 -alquilo C_1-C_8 respectivamente
 sustituidos dado el caso con halógeno o ciano o cicloalquilo C_3-C_8 sustituido
 dado el caso con halógeno, alquilo C_1-C_6 o alcoxi C_1-C_6 , en el que dado el caso
 están reemplazados uno o dos grupos metileno no directamente adyacentes
 5 por oxígeno y/o azufre,
 representa fenilo sustituido dado el caso con halógeno, ciano, nitro, alquilo C_1-
 C_6 , alcoxi C_1-C_6 , halogenoalquilo C_1-C_6 , halogenoalcoxi C_1-C_6 , alquil C_1-C_6 -tio o
 alquil C_1-C_6 -sulfonilo,
 representa fenil-alquilo C_1-C_6 sustituido dado el caso con halógeno, nitro,
 10 ciano, alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , halogenoalquilo C_1-C_6 o halogenoalcoxi C_1-
 C_6 ,
 representa hetarilo de 5 ó 6 miembros sustituido dado el caso con halógeno o
 alquilo C_1-C_6 con uno o dos heteroátomos del grupo de oxígeno, azufre y
 nitrógeno,
 15 representa fenoxialquilo C_1-C_6 sustituido dado el caso con halógeno o alquilo
 C_1-C_6 o
 representa hetariloxi-alquilo C_1-C_6 de 5 ó 6 miembros sustituido dado el caso
 con halógeno, amino o alquilo C_1-C_6 , con uno o dos heteroátomos del grupo de
 oxígeno, azufre y nitrógeno,
 20 R^2 representa alquilo C_1-C_{20} , alquenilo C_2-C_{20} , alcoxi C_1-C_8 -alquilo C_2-C_8 o poli-
 alcoxi C_1-C_8 -alquilo C_2-C_8 respectivamente sustituidos dado el caso con
 halógeno o ciano,
 representa cicloalquilo C_3-C_8 sustituido dado el caso con halógeno, alquilo C_1-
 C_6 o alcoxi C_1-C_6 o
 25 representa fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso con

halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, halogenoalquilo C₁-C₆ o halogenoalcoxi C₁-C₆,

R³ representa alquilo C₁-C₈ sustituido dado el caso con halógeno o fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, halogenoalquilo C₁-C₄, halogenoalcoxi C₁-C₄, ciano o nitro,

R⁴ y R⁵ representan independientemente uno de otro alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, alquil C₁-C₈-amino, di-(alquil C₁-C₈)amino, alquil C₁-C₈-tio o alquenil C₃-C₈-tio respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno o fenilo, fenoxi o feniltio respectivamente sustituidos dado el caso con halógeno, nitro, ciano, alcoxi C₁-C₄, halogenoalcoxi C₁-C₄, alquil C₁-C₄-tio, halogenoalquil C₁-C₄-tio, alquilo C₁-C₄ o halogenoalquilo C₁-C₄,

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

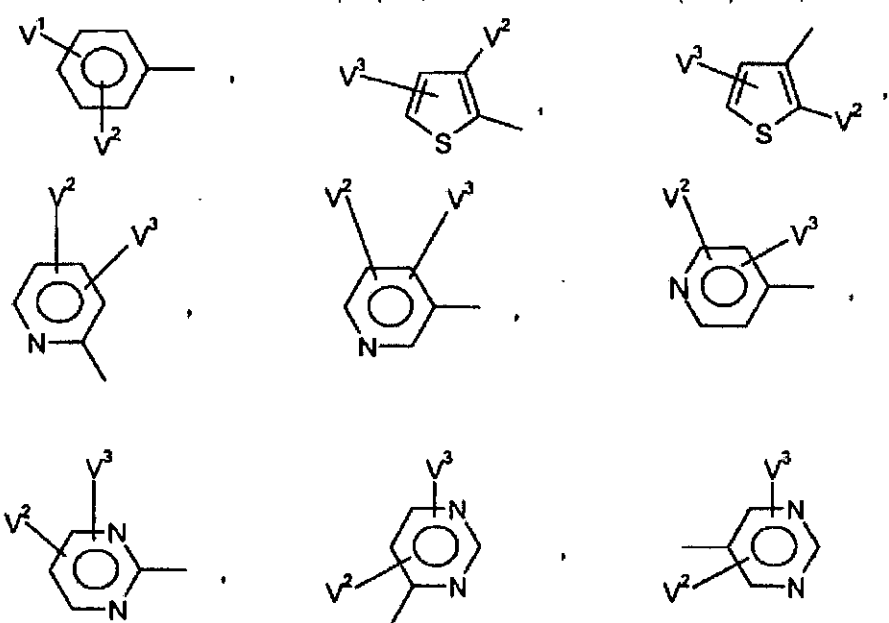
3. Compuestos de fórmula (I) según la reivindicación 1, en la que

W representa hidrógeno, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alquenilo C₂-C₄, alquinilo C₂-C₄; cicloalquilo C₃-C₆, alcoxi C₁-C₄, halogenoalquilo C₁-C₂ o halogenoalcoxi C₁-C₂ sustituidos dado el caso una vez con metilo, etilo, metoxi, flúor, cloro, trifluorometilo o ciclopropilo,

X representa cloro, bromo, yodo, alquilo C₁-C₄, alquenilo C₂-C₄, alquinilo C₂-C₄;

cicloalquilo C₃-C₆, alcoxi C₁-C₄, halogenoalquilo C₁-C₄, halogenoalcoxi C₁-C₄ sustituidos dado el caso una vez con metilo, etilo, metoxi, flúor, cloro, trifluorometilo o ciclopropilo; o ciano,

Y y Z representan independientemente uno de otro hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo, alquilo C₁-C₄, alquenilo C₂-C₄, alquinilo C₂-C₄; cicloalquilo C₃-C₆, alcoxi C₁-C₆, halogenoalquilo C₁-C₄, halogenoalcoxi C₁-C₄, ciano, alquenilo C₂-C₄, alquinilo C₂-C₄ sustituidos dado el caso una vez metilo, etilo, metoxi, flúor, cloro, trifluorometilo o ciclopropilo; o uno de los restos (Het)-arilo,



10

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

V¹ representa hidrógeno, flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₄, halogenoalquilo C₁-C₂, halogenoalcoxi C₁-C₂, nitro, ciano o fenilo sustituido dado el caso de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, halogenoalquilo C₁-C₂, halogenoalcoxi C₁-C₂, nitro o ciano,

15

V² y V³ representan independientemente uno de otro hidrógeno, flúor, cloro, bromo,

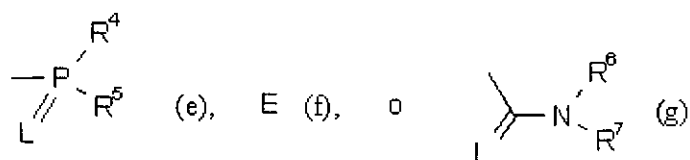
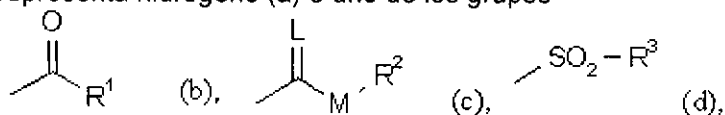
alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, halogenoalquilo C₁-C₂ o halogenoalcoxi C₁-C₂,

A representa alcoxi C₁-C₄,

B representa alquilo C₁-C₄,

estando unidos A y B al mismo átomo de carbono,

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



en los que

E representa un ión metálico o un ión de amonio,

L representa oxígeno o azufre y

10 M representa oxígeno o azufre,

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

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

20 representa fenil-alquilo C₁-C₄ sustituido dado el caso de una a dos veces con

flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, halogenoalquilo C₁-C₃ o halogenoalcoxi C₁-C₃,

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

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

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

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

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

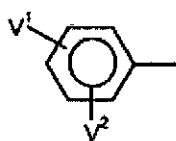
representa fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso de una a tres veces con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₃, halogenoalquilo C₁-C₃ o halogenoalcoxi C₁-C₃,

R³ representa alquilo C₁-C₆ sustituido dado el caso de una a tres veces con flúor o cloro o fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, halogenoalcoxi C₁-C₂, halogenoalquilo C₁-C₂, ciano o nitro,

R⁴ y R⁵ representan independientemente uno de otro alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, alquil C₁-C₆-amino, di-(alquil C₁-C₆)amino, alquil C₁-C₆-tio o alquenil C₃-C₄-tio respectivamente sustituidos dado el caso de una a tres veces con flúor o cloro

o fenilo, fenoxi o feniltio respectivamente sustituidos dado el caso de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, nitro, ciano, alcoxi C₁-C₃, halogenoalcoxi C₁-C₃, alquil C₁-C₃-tio, halogenoalquil C₁-C₃-tio, alquilo C₁-C₃ o halogenoalquilo C₁-C₃,
 5 R⁶ y R⁷ representa independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, alcoxi C₁-C₆, alquenilo C₃-C₆ o alcoxi C₁-C₆-alquilo C₂-C₆ respectivamente sustituidos dado el caso de una a tres veces con flúor o cloro, fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso de una a tres veces con flúor, cloro, bromo, halogenoalquilo C₁-C₅, alquilo C₁-C₅ o alcoxi C₁-C₅, o
 10 juntos representan un resto alquileno C₃-C₆ sustituido dado el caso con alquilo C₁-C₄, en el que dado el caso está reemplazado un grupo metileno por oxígeno o azufre.

4. Compuestos de fórmula (I) según la reivindicación 1 en la que
 W representa hidrógeno, cloro, bromo, metilo, etilo, vinilo, etinilo, propinilo,
 15 ciclopropilo, metoxi, epoxi o trifluorometilo,
 X representa cloro, bromo, metilo, etilo, propilo, iso-propilo, vinilo, etinilo, propinilo, ciclopropilo, metoxi, epoxi, trifluorometilo, difluorometoxi, trifluorometoxi o ciano,
 Y y Z representan independientemente unos de otros hidrógeno, flúor, cloro, bromo,
 20 yodo, metilo, etilo, vinilo, etinilo, propinilo, ciclopropilo, metoxi, trifluorometilo, trifluorometoxi, ciano o un resto fenilo,



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

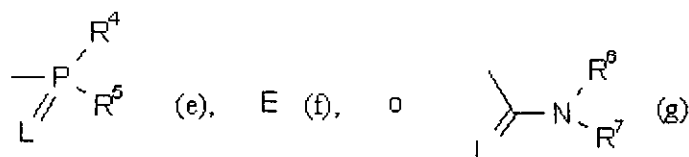
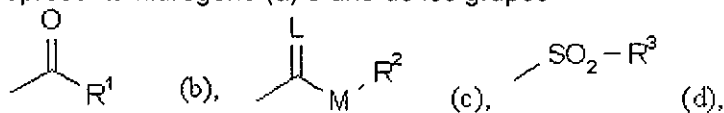
V¹ representa hidrógeno, flúor o cloro,

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

A representa metoxi, etoxi o propoxi,

5 B representa metilo, etilo o propilo,
estando unidos A y B al mismo átomo de carbono,

G representa hidrógeno (a) o uno de los grupos



en los que

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

L representa oxígeno o azufre y

M representa oxígeno o azufre,

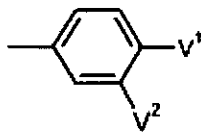
R¹ representa alquilo C₁-C₁₀, alqueno C₂-C₁₀, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₂, alquil C₁-C₄-tio-alquilo C₁-C₂ respectivamente sustituidos dado el caso de una a tres veces con flúor o cloro o cicloalquilo C₃-C₆ sustituido dado el caso una vez con flúor, cloro, metilo, etilo o metoxi,

representa fenilo sustituido dado el caso de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, metoxi, etoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi,

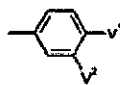
20 representa furanilo, tienilo o piridilo respectivamente sustituidos dado el caso

- una vez con cloro, bromo o metilo,
- R^2 representa alquilo C_1-C_{10} , alquenilo C_2-C_{10} o alcoxi C_1-C_4 -alquilo C_2-C_4 respectivamente sustituidos dado el caso de una a tres veces con flúor o cloro, representa ciclopentilo o ciclohexilo
- 5 o representa fenilo o bencilo respectivamente sustituidos dado el caso de una a dos veces con flúor, cloro, ciano, nitro, metilo, etilo, metoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi,
- R^3 representa metilo, etilo, propilo o isopropilo respectivamente sustituidos dado el caso de una a tres veces con flúor o cloro, o fenilo respectivamente sustituido
- 10 dado el caso una vez con flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, isopropilo, terc-butilo, metoxi, etoxi, isopropoxi, trifluorometilo, trifluorometoxi, ciano o nitro,
- R^4 y R^5 representan independientemente uno de otro alcoxi C_1-C_4 o alquil C_1-C_4 -tio o fenilo, fenoxi o feniltio respectivamente sustituidos dado el caso una vez con flúor, cloro, bromo, nitro, ciano, metilo, metoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi,
- 15 R^6 y R^7 representan independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , cicloalquilo C_3-C_6 , alcoxi C_1-C_4 , alquenilo C_3-C_4 o alcoxi C_1-C_4 -alquilo C_2-C_4 , fenilo sustituido dado el caso de una a dos veces con flúor, cloro, bromo, metilo, metoxi o trifluorometilo, o representan juntos un resto alquileno C_5-C_6 , en el que dado el caso está reemplazado un grupo metileno por oxígeno o
- 20 azufre.
5. Compuestos de fórmula (I) según la reivindicación 1, en la que
- W representa hidrógeno, cloro, bromo, metilo, etilo o metoxi
- X representa cloro, bromo, metilo, etilo, metoxi o etoxi,
- 25 Y y Z representa independientemente uno de otro hidrógeno, cloro, bromo, metilo o

el resto



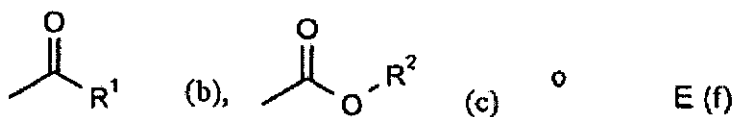
en donde en este caso sólo uno de los restos Y o Z puede representar



- 5 V¹ representa flúor o cloro,
V² representa hidrógeno, flúor o cloro,
A representa metoxi o etoxi,
B representa metilo, etilo o propilo,

estando unidos A y B al mismo átomo de carbono, en la posición 4'.

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

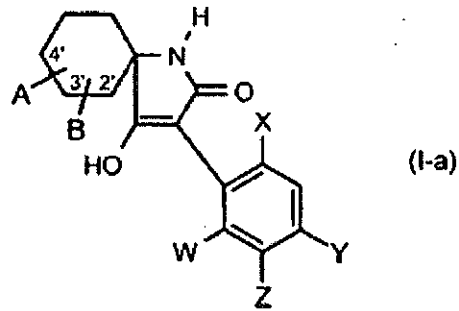


en los que

- E representa un ión metálico o un ión de amonio,
R¹ representa alquilo C₁-C₁₀, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₂, cicloalquilo C₃-C₆,
15 representa fenilo sustituido dado el caso una vez con cloro o representa tienilo,
R² representa alquilo C₁-C₁₀, alquenilo C₂-C₁₀ o bencilo.

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

- 20 (A) compuestos de fórmula (I-a)

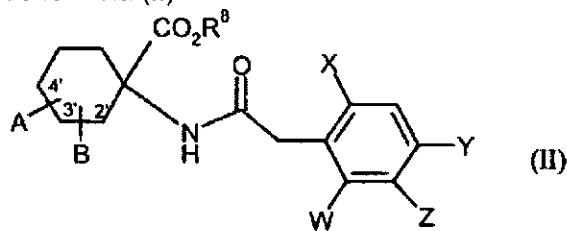


en la que

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

se condensan intramolecularmente

5 compuestos de fórmula (II)



en la que

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

y

10 R^8 representa alquilo,

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

(B) compuestos de la fórmula (I-b) anteriormente mostrada, en la que R^1 , A, B, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente, se hacen reaccionar compuestos de la fórmula (I-a) anteriormente mostrada, en la que A, B, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente, respectivamente

(α) con compuestos de fórmula (III)



en la que

R^1 tiene el significado dado anteriormente y

Hal representa halógeno

o

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



en la que

R^1 tiene el significado dado anteriormente,

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

(C) compuestos de la fórmula (I-c) anteriormente mostrada, en la que R^2 , A, B, M,
W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente y L representa
oxígeno, se hacen reaccionar compuestos de fórmula (I-a) anteriormente
mostrada, en la que A, B, W, X, Y y Z tienen los significados dados
15 anteriormente, respectivamente
con ésteres de ácido clorofórmico o tioésteres de ácido clorofórmico de fórmula
(V)



en la que

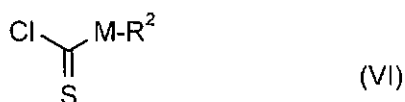
20 R^2 y M tienen los significados dados anteriormente,

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

(D) compuestos de la fórmula (I-c) anteriormente mostrada, en la que R^2 , A, B, M,
W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente y L representa azufre,
25 se hacen reaccionar compuestos de fórmula (I-a) anteriormente mostrada, en

la que A, B, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente, respectivamente

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



en la que

M y R² tienen los significados dados anteriormente,

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

- 10 (E) compuestos de la fórmula (I-d) anteriormente mostrada, en la que R³, A, B, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente, se hacen reaccionar compuestos de la fórmula (I-a) anteriormente mostrada, en la que A, B, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente, respectivamente con cloruros de ácido sulfónico de fórmula (VII)



en la que

R³ tiene el significado dado anteriormente,

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

- 20 (F) compuestos de la fórmula (I-e) anteriormente mostrada, en la que L, R⁴, R⁵, A, B, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente, se hacen reaccionar compuestos de la fórmula (I-a) anteriormente mostrada, en la que A, B, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente, respectivamente con compuestos de fósforo de fórmula (VIII)



en la que

L, R⁴ y R⁵ tienen los significados dados anteriormente y

Hal representa halógeno,

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

(G) compuestos de la fórmula (I-f) anteriormente mostrada, en la que E, A, B, W, X, Y, y Z tienen los significados dados anteriormente, se hacen reaccionar compuestos de fórmula (I-a), en la que A, B, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente, respectivamente

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



en las que

Me representa un metal mono- o divalente,

15 t representa el número 1 ó 2, y

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

dado el caso en presencia de un diluyente,

(H) compuestos de la fórmula (I-g) anteriormente mostrada, en la que L, R⁶, R⁷, A, B, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente, se hacen reaccionar compuestos de la fórmula (I-a) anteriormente mostrada, en la que A, B, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente, respectivamente

20 (α) con isocianatos o isotiocianatos de fórmula (XI)



en la que

R^6 y L tienen los significados dados anteriormente,

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

5 catalizador, o

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



en la que

10 L , R^6 y R^7 tienen los significados dados anteriormente,

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

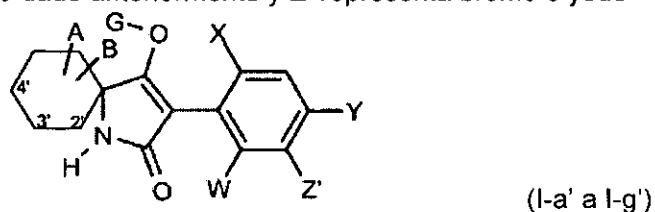
de un aceptor de ácido,

(I α) compuestos de las fórmulas (I-a) a (I-g) anteriormente mostradas, en las que

A , B , G , W , X , Y y Z tienen los significados dados anteriormente, se acoplan

15 compuestos de fórmulas (I-a') a (I-g') en las que A , B , G , W , X e Y tienen el

significado dado anteriormente y Z' representa bromo o yodo

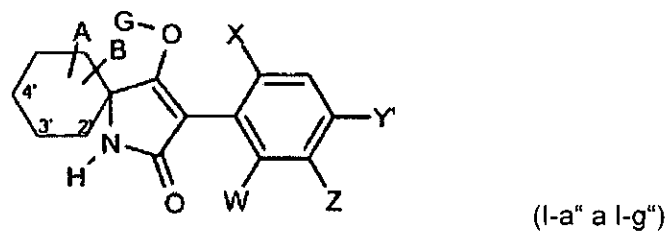


y

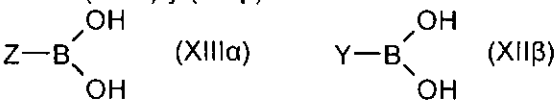
20 (I β) compuestos de las fórmulas (I-a) a (I-g) anteriormente mostradas, en las que

A , B , G , W , X , Y y Z tienen el significado dado anteriormente, se acoplan

compuestos de fórmulas (I-a'') a (I-g'') en las que A, B, G, W, X e Y tienen el significado dado anteriormente citado e Y' representa preferiblemente bromo o yodo



- 5 con derivados de (Het)-arilo que se pueden acoplar, por ejemplo, ácidos fenilborónicos, de fórmulas (XIIIα) y (XIIIβ)



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

10

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

8. Procedimiento para combatir plagas animales y/o vegetaciones indeseadas, caracterizado porque se dejan hacer actuar compuestos de fórmula (I) según la reivindicación 1 sobre plagas, vegetaciones indeseadas y/o su hábitat.

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

20

10. Procedimiento para la preparación de agentes para combatir plagas y/o

vegetaciones indeseadas, caracterizado porque se mezclan compuestos de fórmula (I) según la reivindicación 1 con extensores y/o sustancias tensioactivas.

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

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

(a') al menos un compuesto de fórmula (I) según la reivindicación 1, en la que A, B,
10 G, W, X, Y y Z tienen el significado dado anteriormente

y

(b') al menos un compuesto de mejora de la tolerancia por las plantas de cultivo del siguiente grupo de compuestos: S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12, S13, S14.

15

13. Agente según la reivindicación 12, en el que el compuesto de mejora de la tolerancia por las plantas de cultivo es cloquintocet-mexilo.

14. Agente según la reivindicación 12, en el que el compuesto de mejora de la
20 tolerancia por las plantas de cultivo es mefenpir-dietilo.

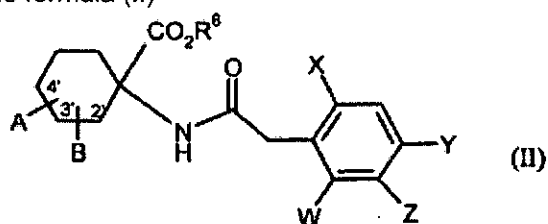
15. Procedimiento para combatir vegetaciones indeseadas, caracterizado porque se deja actuar un agente según la reivindicación 12 sobre las plantas o su entorno.

25 16. Uso de un agente según la reivindicación 12 para combatir la vegetaciones

indeseadas.

17. Procedimiento para combatir vegetaciones indeseadas, caracterizado porque se dejan actuar un compuesto de fórmula (I) según la reivindicación 1 y el compuesto de mejora de la tolerancia por las plantas de cultivo según la reivindicación 12 en sucesión temporal cercana separadamente sobre las plantas o su entorno.

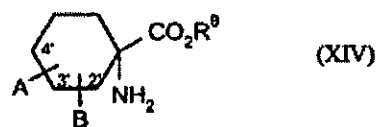
18. Compuestos de fórmula (II)



- 10 en la que

A, B, W, X, Y, Z y R^8 tienen los significados dados anteriormente.

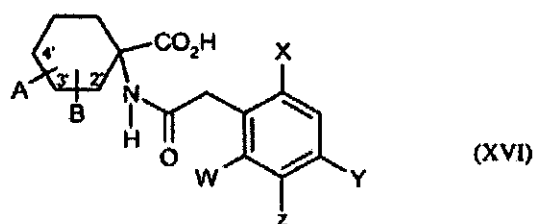
19. Compuestos de fórmula (XIV)



- 15 en la que

A, B y R^8 tienen los significados dados anteriormente.

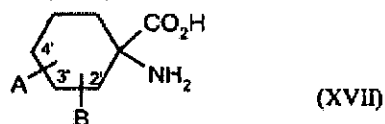
20. Compuestos de fórmula (XVI)



en la que

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

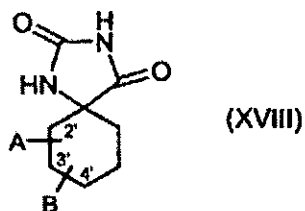
- 5 21. Compuestos de fórmula (XVII)



en la que

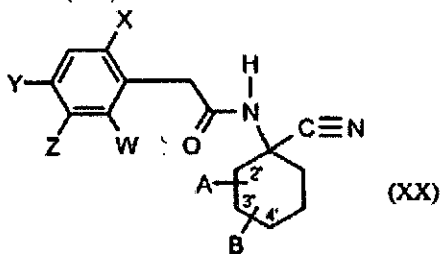
A y B tienen los significados dados anteriormente.

- 10 22. Compuestos de fórmula (XVIII)



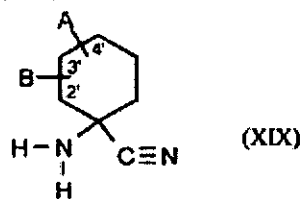
en la que A y B tienen los significados dados anteriormente.

23. Compuestos de fórmula (XX)



en la que A, B, W, X, Y y Z tienen los significados dados anteriormente.

24. Compuestos de fórmula (XIX)

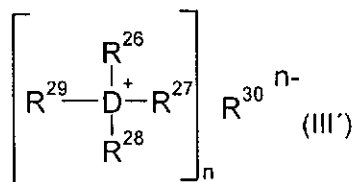


5 en la que

A y B tienen los significados dados anteriormente.

25. Composición que comprende

- al menos un compuesto de fórmula (I) según la reivindicación 1 o un agente
según la reivindicación 12 y
- al menos una sal de fórmula (III')



en la que

D representa nitrógeno o fósforo,

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

n representa 1, 2, 3 ó 4,

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

26. Composición según la reivindicación 25, caracterizada porque contiene al menos un favorecedor de la penetración.
- 5 27. Procedimiento para el aumento del efecto de plaguicidas y/o herbicidas que contienen un principio activo de fórmula (I) según la reivindicación 1 o un agente según la reivindicación 12, caracterizado porque el agente listo para uso (líquido de pulverización) se prepara con uso de una sal de fórmula (III') según la reivindicación 25.
- 10 28. Procedimiento según la reivindicación 27, caracterizado porque el líquido de pulverización se prepara con uso de un favorecedor de la penetración.

DERIVADOS DE ÁCIDO TETRÁMICO SUSTITUIDOS
ALCOXI/ALQUILESPIROCÍCLICAMENTE GEMINALES

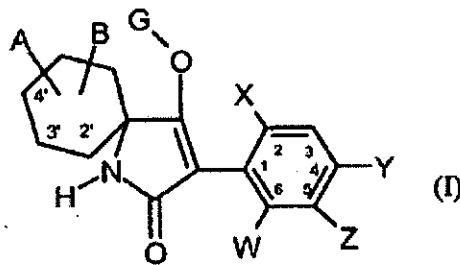
Resumen

5

La invención se refiere a nuevos compuestos de fórmula (I), en la que W, X, Y, Z, A, B y G tienen los significados anteriormente indicados, a varios procedimientos y productos intermedios para su preparación y a su uso como plaguicidas y/o herbicidas. Además la invención se refiere a herbicidas selectivos que contienen por una parte derivados de ácido tetrámico sustituidos alcoxi/alquilespirocíclicamente geminales y por otra parte un compuesto de mejora de la tolerancia por plantas de cultivo. La invención se refiere además al aumento del efecto de agentes fitosanitarios que contienen compuestos de fórmula (I) mediante la adición de sales de amonio o de fosfonio y dado el caso favorecedores de la penetración.

15

(I)



101

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

TARJETA ARCHIVO TEMATICO

PATENTE DE INVENCION X PCT X MODELO DE UTILIDAD DISEÑO INDUSTRIAL

(21) N° de solicitud:

(22) Fecha de solicitud:

(51) Clasificación Internacional:

(71) Solicitante(s) **BAYER CROPSCIENCE AG**

(72) Inventor(es): **FISCHER, Reiner; LEHR, Stefan; DITTGEN, Jan; FEUCHT, Dieter; GÖRGENS, Ulrich; HÄUSER-HAHN, Isolde; ROSINGER, Christopher, Hugh; VOERSTE, Arnd; FRANKEN, Eva-Maria; MALSAM, Olga**

(74) Apoderado: **JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS**

(30) Prioridad

(31) No. Prioridad

08170489.2

(32) Fecha

02/12/2008

(33) País

EP

(85) Fecha límite inicio fase nacional: **02/07/2011**

(86) Datos relativos a la presentación de la solíc. PCT

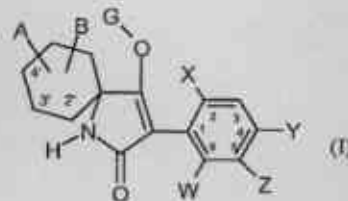
Fecha de presentación de la solicitud: **20 - 11 - 09**

No. de solicitud **PCT/EP2009/008260**

(87) Publicación internacional:

Fecha: **10 - 06 - 10**

No. Publicación: **WO 2010/063378 A1**



(54) Título: **DERIVADOS DE ÁCIDO TETRÁMICO SUSTITUIDOS ALCOXI/ALQUILESPIROCÍCLICAMENTE GEMINALES**

(57) Resumen: Nuevos compuestos de fórmula (I), en la que W, X, Y, Z, A, B y G tienen los significados anteriormente indicados, a varios procedimientos y productos intermedios para su preparación y a su uso como plaguicidas y/o herbicidas. Además la invención se refiere a herbicidas selectivos que contienen por una parte derivados de ácido tetrámico sustituidos alcoxi/alquilespirocíclicamente geminales y por **CONTINUA AL RESPALDO**

152

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

TARJETA ARCHIVO PROPIETARIOS

PATENTE DE INVENCION X PCT X MODELO DE UTILIDAD DISEÑO INDUSTRIAL

(21) N° de solicitud:

(22) Fecha de solicitud:

(51) Clasificación Internacional:

(71) Solicitante (s) **BAYER CROPSCIENCE AG**

(72) Inventor(es): **FISCHER, Reiner; LEHR, Stefan; DITTGEN, Jan; FEUCHT, Dieter; GÖRGENS, Ulrich; HAUSER-HAHN, Isolde; ROSINGER, Christopher, Hugh; VOERSTE, Arnd; FRANKEN, Eva-Maria; MALSAM, Olga**

(74) Apoderado: **JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS**

(30) Prioridad	(31)	No. Prioridad	(32)	Fecha	(33)	País
		08170489.2		02/12/2008		EP

(85) Fecha inicio fase nacional: **02/07/2011**

(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT

Fecha de presentación de la solicitud: **20 - 11 - 09**

No. de solicitud **PCT/EP2009/008260**

(87) Publicación internacional
Fecha: **10 -06- 10** (dd/mm/aa)

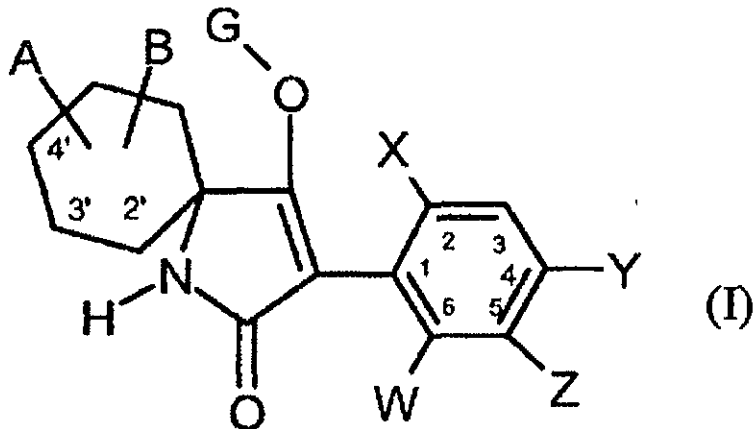
N° publicación: **WO 2010/063378 A1**

(54) Título: **DERIVADOS DE ÁCIDO TETRÁMICO SUSTITUIDOS ALCOXI/ALQUILESPIROCÍCLICAMENTE GEMINALES**

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION	
(21) N° de solicitud: 22) Fecha de solicitud:		(51) Int Cl: (71) Solicitante(s) BAYER CROPSCIENCE AG	
(30) Prioridad	(31) No. Prioridad 08170489.2	(32) Fecha 02/12/2008	(33) Pais EP
		(72) Inventor(es) FISCHER, Reiner; LEHR, Stefan; DITTGEN, Jan; FEUCHT, Dieter; GÖRGENS, Ulrich; HÄUSER-HAHN, Isolde; ROSINGER, Christopher, Hugh; VOERSTE, Arnd; FRANKEN, Eva-Maria; MALSAM, Olga	
		(74) Apoderado: JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS	
(85) Fecha limite inicio fase nacional: 02/07/2011		(87) Publicación Internacional Fecha: 10 -06- 10 Fecha (dd/mm/aa) N° publicación: WO 2010/063378 A1	
Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud: 20 - 11 -09 No. de solicitud PCT/EP2009/008260			
(54) Titulo: DERIVADOS DE ÁCIDO TETRÁMICO SUSTITUIDOS ALCOXI/ALQUILESPIROCÍCLICAMENTE GEMINALES			

Resumen:

La invención se refiere a nuevos compuestos de fórmula (I), en la que W, X, Y, Z, A, B y G tienen los significados anteriormente indicados, a varios procedimientos y productos intermedios para su preparación y a su uso como plaguicidas y/o herbicidas. Además la invención se refiere a herbicidas selectivos que contienen por una parte derivados de ácido tetrámico sustituidos alcoxi/alquilespirocíclicamente geminales y por otra parte un compuesto de mejora de la tolerancia por plantas de cultivo. La invención se refiere además al aumento del efecto de agentes fitosanitarios que contienen compuestos de fórmula (I) mediante la adición de sales de amonio o de fosfonio y dado el caso favorecedores de la penetración.



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0046385

Bogotá D.C., Mayo 16 de 2011 - 14:19:49

RECIBIDO DE : MARIO DELGADO ECHEVERRY E HIJOS LTDA

NI 800.020.909

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	444405496	16/05/2011	12.272.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	7 TRAMITES DE SOL. DE DISENOS INDUSTRIALES	571.000.00	571.000.00
				\$571.000.00

=====

SON: **QUINIENTOS SETENTA Y UN MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

*Este recibo debe ser utilizado
Unicamente para tramites de
Mario Delgado Echeverry e Hijos Ltda.*
Marca: Pc1 | 6 P 2009 | 000260
Expediente: _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-067961- -00000-0000

Fecha: 2011-06-01 14:24:23 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Evg: 379 FASENACIONALII
Act 411 PRESENTACION Folios: 190

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Mayo 16 de 2011 - 14:19:52

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0012303

Bogotá D.C., Febrero 10 de 2011 - 16:19:10

RECIBIDO DE : MARIO DELGADO ECHEVERRY E HIJOS LTDA

NI 800.020.909

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	388604451	10/02/2011	16.360.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	81.000.00	81.000.00
				\$81.000.00

SON: **OCHENTA Y UN MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

PC1/EP2009/008260

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-067961- -00000-0000

Fecha: 2011-06-01 14:24:23 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTE IYII Eve: 379 FASENACIONAL II
Act. 411 PRESENTACION Folios: 190

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C. - Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Febrero 10 de 2011 - 16:19:13

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0012304

Bogotá D.C., Febrero 10 de 2011 - 16:19:10

RECIBIDO DE : MARIO DELGADO ECHEVERRY E HIJOS LTDA

NI 800.020.909

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	388604451	10/02/2011	16.360.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	81.000.00	81.000.00
				<u>\$81.000.00</u>

SON: **OCHENTA Y UN MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

PC1/EP2009/1008260

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-067961- -00000-0000

Fecha: 2011-06-01 14:24:23
Tra. 11 PATENTE IYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 379 FASENACIONALI
Folios: 190

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mai: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Linea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Febrero 10 de 2011 - 16:19:13

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0046390

Bogotá D.C., Mayo 16 de 2011 - 14:19:49

RECIBIDO DE : MARIO DELGADO ECHEVERRY E HIJOS LTDA

NI 800.020.909

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	444405496	16/05/2011	12.272.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	81.000.00	81.000.00
				\$81.000.00

SON: **OCHENTA Y UN MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

*Este recibo debe ser utilizado
únicamente para tramites de
Mario Delgado Echeverry e Hijos Ltda.*

Marca: PC7/CP2009/008260

Expediente: _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-067961- -00000-0000

Fecha: 2011-06-01 14:24:23 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 190

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Mayo 16 de 2011 - 14:19:52

188

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 11 - 0046391
		Bogotá D.C., Mayo 16 de 2011 - 14:19:49

RECIBIDO DE : MARIO DELGADO ECHEVERRY E HIJOS LTDA

NI 800.020.909

***** Soporte del Pago *****

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	444405496	16/05/2011	12.272.000.00

***** Conceptos Pagados *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. LINDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	81.000.00	81.000.00
				\$81.000.00

=====

SON: **OCHENTA Y UN MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

*Este recibo debe ser utilizado
únicamente para tramites de
Mario Delgado Echeverry e Hijos Ltda.*
 Marca: 06716P2009/008260
 Expediente: _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-067961-00000-0000

Fecha: 2011-06-01 14:24.23

Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Eve: 379 FASENACIONALII

Folios: 190

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910155 Call Center: (571) 6513240

Mayo 16 de 2011 - 14:19:52

189

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0046392

Bogotá D.C., Mayo 16 de 2011 - 14:19:49

RECIBIDO DE : MARIO DELGADO ECHEVERRY E HIJOS LTDA

NI 800.020.909

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	444405496	16/05/2011	12.272.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	81.000.00	81.000.00
				\$81.000.00

SON: **OCHENTA Y UN MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

*Este recibo debe ser utilizado
Únicamente para tramites de
Mario Delgado Echeverry e Hijos Ltda.*

Marca: PC1 16P0009 1008260

Expediente: _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-067961- -00000-0000

Fecha: 2011-06-01 14:24:23 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 190

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-810165 Call Center: (571) 6513240

Mayo 16 de 2011 - 14:19:52

190

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0046393

Bogotá D.C., Mayo 16 de 2011 - 14:19:49

RECIBIDO DE : MARIO DELGADO ECHEVERRY E HIJOS LTDA

NI 800.020.909

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	444405496	16/05/2011	12.272.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr UNDITARIO	Vr CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	81.000.00	81.000.00
				\$81.000.00

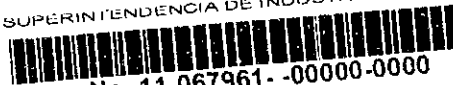
SON: **OCHENTA Y UN MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

*Este recibo debe ser utilizado
únicamente para tramites de
Mario Delgado Echeverry e Hijos Ltda.*
Marca: PC 1 / EP 2009 / 1008260
Expediente: _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-067961- -00000-0000

Fecha: 2011-06-01 14:24:23

Dep. 2020 DIR NUEVASCR

Tra. 11 PATENTEYII

Eve: 379 FASENACIONALII

Act. 411 PRESENTACION

Folios: 190

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-810165 Call Center: (571) 6513240

Mayo 16 de 2011 - 14:19:52



No. 11-067961- -00000-0000

Fecha: 2011-06-01 14:24:23 Dep. 2020 DIR.NUEVASCH
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 190

PATENTE DE INVENCION ☐MODELO ☐

☐	Indicación que se solicita una patente.
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Descripción de la invención
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD PCT ☐ Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☒	Indicación que se solicita una PCT
☒	Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☒	Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
Completa ☒	Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita Diseño industrial
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita un esquema de trazado
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica de un esquema de trazado
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐

Bogotá D.C.,
2020

Doctor(a)
DELGADO VILLEGAS JAIME EDUARDO
Apoderado(a) y/o Representante de
BAYER CROPS SCIENCE AG

REFERENCIA	Radicación No.	11 067961
	Solicitud internacional	PCT/EP2009/00008260
	Fecha inicio fase nacional	02/07/2011
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	

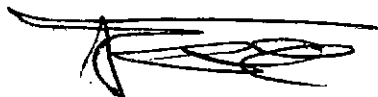
12414

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No.10 de 2001.



JOSE LUIS SALAZAR LOPEZ
Director de Nuevas Creaciones (C)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 17 AGO. 2011
adpa11