



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

05-117738

54. TITULO

**DIFLUORMETILBENZOCANILIDAS Y SU EMPLEO PARA LA LUCHA CONTRA LOS
MICROORGANISMOS, ASI COMO PRODUCTOS INTERMEDIOS Y SU OBTENCION**

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO

Monheim, República Federal de Alemania.

74. APODERADO

EMILIO FERRERO

C.C. 438,019 de Usaquén.

22. BOGOTA, D.C.,

**Industria y Comercio**

SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO

Radicación : 05117736 00000000

Folios: 152

ión

Fecha (MM): 2005-11-21 16:57:51

Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

**FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL****SOLICITUD DE:****1**☒ Patente de Invención.☐ Patente de Modelo de Utilidad.☒ Capítulo I.☐ Capítulo II.**2****SOLICITANTE
(71)****Nombre: BAYER CROPSCIENCE
AKTIENGESELLSCHAFT**
sociedad constituida y existente bajo las
leyes de la República Federal de Alemania.**Dirección: Alfred-Nobel-Str. 50
Monheim 40789
República Federal de Alemania****Domicilio: Monheim
República Federal de Alemania****IDENTIFICACIÓN**

C.C.

☐

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

3**REPRESENTANTE
APODERADO****Nombre: EMILIO FERRERO**
Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35
Teléfono: 347 36 11
Fax: 211 86 50
E-mail: clientes@camyp.com
Domicilio: Bogotá, Colombia.**IDENTIFICACIÓN**

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número 438.019 T.P 31.929**4****INVENTOR (ES)
(72)****1. Ralf DUNKEL**
Krischer Str. 22,
Monheim 40789
República Federal de Alemania
3. Jörg Nico GREUL
Am Sandberg 30 a,
Leichlingen 42799
República Federal de Alemania
5. Ulrike WACHENDORFF-NEUMANN
Oberer Markenweg 85,
Neuwied 56566
República Federal de Alemania
7. Karl-Helinz KUCK
Pastor-Löh-Str. 30a,
Langenfeld 40784
República Federal de Alemania**2. Hans-Ludwig ELBE**
Daanöckel 59,
Wuppertal 42329
República Federal de Alemania
4. Benoit HARTMANN
Färberstr. 1,
Langenfeld 40784
República Federal de Alemania
6. Peter DAHMEN
Altebrückerstr. 61,
Neuss 41470
República Federal de Alemania
8. Helko RIECK
9 rue Claude Monet,
Ste Foy lès Lyon 69110
Francia**5****PCT (86)**Solicitud Internacional No. PCT/EP/2004/005067Fecha: 12 de Mayo 2004Publicación Internacional No. WO2004/103953 A1Fecha: 2 de Diciembre 2004**6****Título (54)****DIFLUORMETILBENZOANILIDAS Y SU EMPLEO PARA LA LUCHA CONTRA L S
MICROORGANISMOS, ASÍ COMO PRODUCTOS INTERMEDIOS Y SU OBTENCIÓN****7****Clasificación Internacional (51) C07C 233/65****A01N 37/18**

8	Pri ridad SI ☒ NO ☐	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
		<u>DE</u> <u>DE</u>	<u>21 de Mayo 2003</u> <u>5 de Junio 2003</u>	<u>10322909.4</u> <u>10325438.2</u>

9 Comprobante de pago No.: _____ Fecha: _____

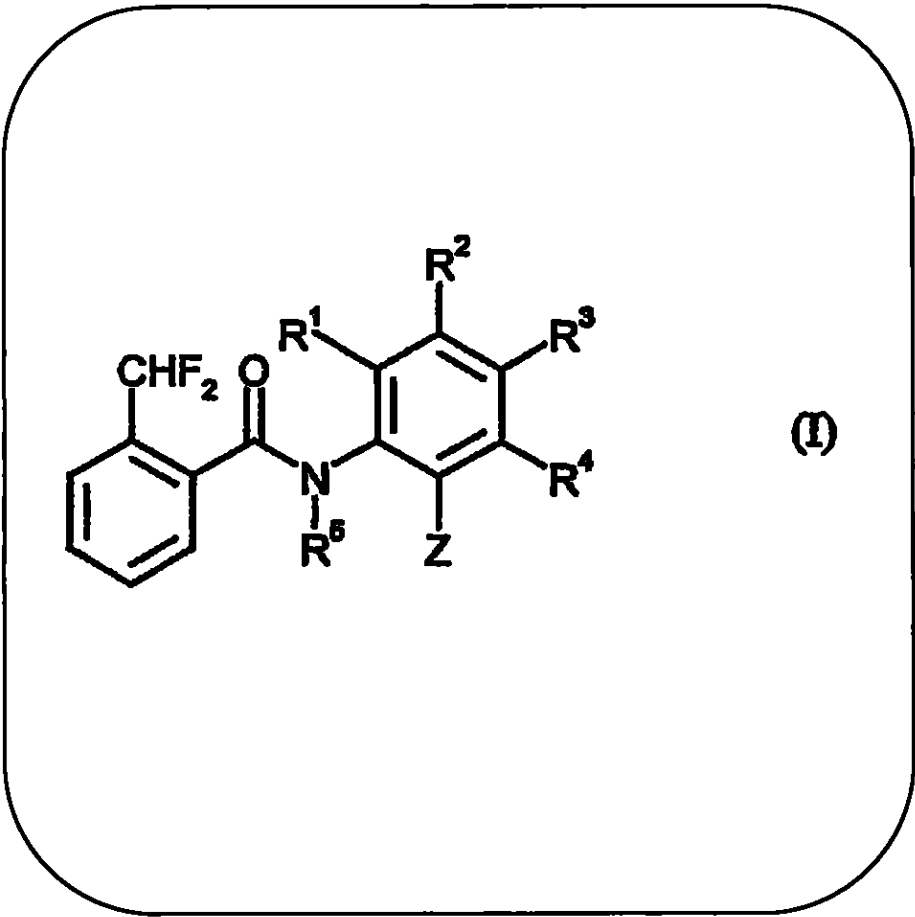
10 **Anexos:**

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 443.000.oo.
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
- ☒ 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 efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar 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
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

3

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERRERO

FIRMA : *Emilio Ferrero*
C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

DOCUMENTOS ANEXOS

~~12~~
4

1. ☒ **Publicación Internacional WO 2004/103953 A1**

Descripción:

Páginas 54 en el idioma original

Páginas 79 en español

Reivindicaciones: Número (s) 10

Figuras: Número (s)

2. ☒ **Forma PCT/ISA/210. Informe de Búsqueda Internacional.**
3. ☒ **Forma PCT/IB/306. Notificación de la inscripción de un cambio**

Descripción De Modificación:

El inventor Ralf Dunkel debe aparecer como aplicante solo en los Estados Unidos de América y como inventor en el resto de países.

4. ☒ **Extracto de publicación.**

Representación y Poder con autenticación notarial y Apostille para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, lemas comerciales, licencias.

Representation and Power-of-Attorney with notarial authentication and Apostille for patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, domain names, slogans, licenses.

REPRESENTACION Y PODER

**REPRESENTATION AND POWER-OF-
ATTORNEY**

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned
Bayer CropScience AG

domiciliado (s) en/of Alfred-Nobel-Str. 50,

40789 Monheim, Germany, hereby ratify the patent application

No. 03.005.574 filed by **Emilio FERRERO** on **January 28, 2003** and

por el presente nombramos a **EMILIO FERRERO**, tpa. 31929; **GONZALO PERDOMO**, tpa. 831; **LUZ CLEMENCIA DE PAEZ**, tpa. 23555 y **GERMAN CAVELIER**, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4ª N° 72 35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1o del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint **EMILIO FERRERO**, tpa. 31929; **GONZALO PERDOMO**, tpa. 831; **LUZ CLEMENCIA DE PAEZ**, tpa. 23555 and **GERMAN CAVELIER**, tpa. 832, domiciled at Carrera 4ª N° 72 35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul in the foreign country; and if in case of impediment, the appropriate certificate shall be presented. If any of the appointees were to be definitively absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation shall be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact or its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time.

In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above named attorneys at law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons,

strativo, contencioso administrativo y judicial, así como los
asles de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes
atos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, y
seños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas,
defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales,
enseñas, nombres de dominio, variedades vegetales y denominaciones de
origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio,
cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos;
b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor,
oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial,
nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la
protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles,
penales, administrativos o contencioso administrativos relacionados con
estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos
promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan
sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del
proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de
agentes oficiosos.

with or without jurisdiction, specially those administrative,
administrative contentious and judicial, as well as before
Arbitration Court, in all matters concerning the following: a)
Obtainment of patents, utility models and industrial designs;
the registration of trademarks, collective, defensive and service
marks, slogans, commercial names, trade emblems, domain
names, vegetal varieties and denominations of origin; its
renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary
cancellation; and the registration of licenses of use of the above
rights; b) Actions of unfair competition, protection to the
consumer, oppositions or observations, administrative or Court
cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the
action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and
in general the civil, penal, and administrative suits relating to
those rights; actions and suits instituted by me (us) or against
me (us). And that in all the above matters they may substitute
this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts
of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done
by representatives without a power of attorney.

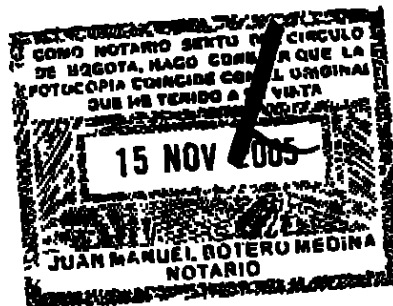
Dado y firmado hoy/Given and signed this 12th of February, 2003
en/in Leverkusen
por/by Dr. Axel Bader, Dr. Ralf-Rüdiger Jesse

Firma

Signature

Bayer CropScience AG

Ha. BL . *R. Jesse*



TENTICACION NOTARIAL (SOCIEDAD)

ascribo Notario Certifica: Que la firma que antecede de Dr. Axel Bader y Dr. Ralf-Rüdiger Jesse

auténtica; que el signatario desempeña actualmente el cargo de Secretarias
de la compañía Bayer CropScience AG

sociedad que actualmente existe y está organizada de acuerdo a las leyes de Alemania

que la dirección de dicha compañía es Alfred Nobel-Str. 50, 40789 Monheim, Alemania

y que el signatario tiene facultad para otorgar este documento.

Todos los hechos anteriores le constan por haber examinado los documentos respectivos y de todo ello da fe.

Dado y firmado en Leverkusen

El 12 de febrero, 2003

NOTARIAL AUTHENTICATION (COMPANY)

The undersigned Notary certifies: That the preceding signature of

Dr. Axel Bader and Dr. Ralf-Rüdiger Jesse
is authentic, that the signatory currently acts in the position of secretaries

of the company Bayer CropScience AG

a company currently existing and organized under the laws of Germany

that the address is Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim, Germany

and that the signatory has the power to grant this document.

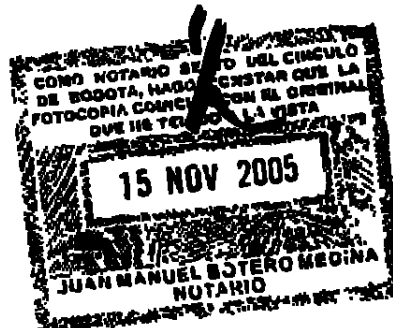
The Notary Public is aware and attests to the above facts upon examination of the corresponding documents.

Given and signed in Leverkusen

On 12th of February, 2003

El Notario Público
(Firma-sello)

The Notary Public
(Signature-seal)



URNr. 242/2003

Ich beglaube die vor mir vollzogenen Unterschriften :

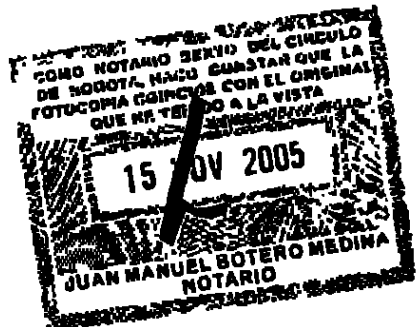
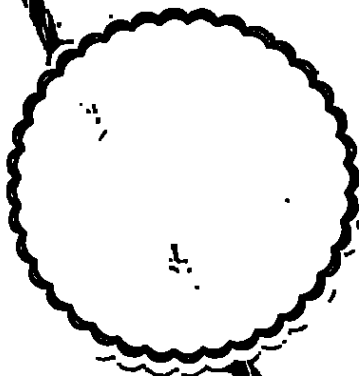
1. des Herrn Dr. Ralf-Rüdiger Jesse, geschäftsansässig
in D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Germany,
2. des Herrn Dr. Axel Bader, geschäftsansässig
in D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Germany,

- persönlich bekannt -.

Ich bescheinige aufgrund Einsicht in das Handelsregister des
Amtsgerichts Langenfeld - HRB 3990 -, daß die genannten Herren
berechtigt sind, die Bayer CropScience Aktiengesellschaft in
Monheim am Rhein als Prokuristen einzeln zu vertreten.

Leverkusen, den 2. Februar 2003


Notar



Leuer Co, 12120 AG
30 11 11-11-11-11

APOSTILLE
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land: Bundesrepublik Deutschland
Diese öffentliche Urkunde

2. ist unterschrieben von Dirk Heiderhoff

3. in seiner Eigenschaft als Notar _____

4. sie ist versehen mit dem Stempel/Siegel des (der) Notars Dirk Heiderhoff
in Leverkusen

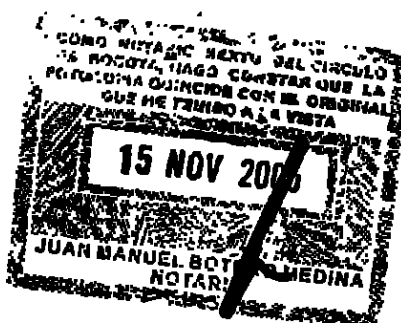
Bestätigt 17. FEB. 2003

5. in Köln, 6. am _____

7. durch den Vizepräsidenten des Landgerichts Köln

8. unter Nr. 482103

9. Stempel/Siegel: _____ 10. Unterschrift: Laurin Callebe



Kontenrechnung.

	EUR 10,-
	EUR 10,-
Gesamt 100	EUR 13,-
Unterschied	EUR 528
Zusammen	EUR 28,08

Präsident des Landgerichts Köln

8
9

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 10.09/02 realizada por Diego Vargas, Traductor Oficial, Resolución No. 0001 de 1999 del Ministerio de Justicia y registrado ante el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.

A continuación se traducen los sellos y legalizaciones de un documento escrito en inglés y español por medio del cual Bayer CropScience AG, domiciliado en Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim, Alemania, por el presente ratifica la solicitud de patente No. 03.005.574, presentada por EMILIO FERRERO el 28 de enero de 2003 y otorga derechos de representación y poder a los Doctores EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ, tpa. 23555 y GERMÁN CAVELIER, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4° No. 72-35.

Dado y firmado hoy 12 de febrero de 2003

en Leverkusen

por Dr. Axel Brader, Dr. Ralf-Rüdiger Jesse

Bayer CropScience AG

Firma Ilegible

Firma Ilegible



(ANEXO)

AUTENTICACIÓN NOTARIAL (SOCIEDAD) en donde se certifican la firma anterior del Doctor Axel Bader y del Doctor Ralf-Rüdiger Jesse como

Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS Z.

TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLÉS - INGLÉS - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 19991

Secretarios de Bayer CropScience AG, una sociedad actualmente
existente y organizada de acuerdo a las leyes de Alemania y con
dirección en Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim, Alemania. Dado y
firmado en Leverkusen el 12 de febrero del 2003.

Firma Ilegible
Notario Público

Sello

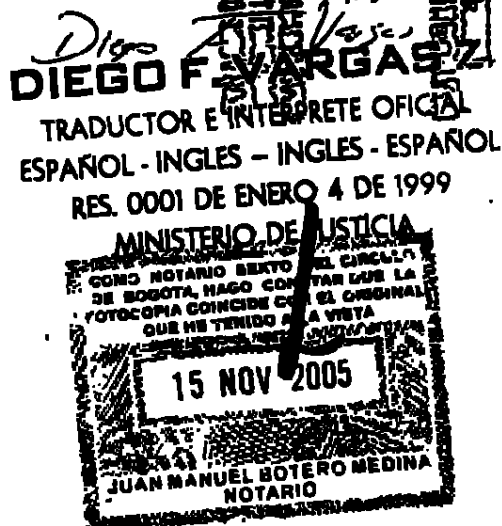
Se anexa autenticación notarial en alemán de las firmas anteriores.

Respaldo:

Apostilla expedida por Alemania y certificado el de febrero de
2003 bajo el número 482/03.

Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en esta
oficina para su confrontación.

DVZ/ID-4268/WPCL002G/COLO 13549-841-002-0



MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

208992

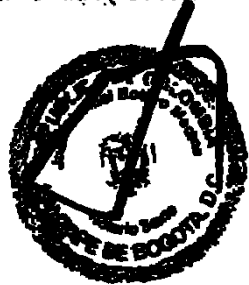
D. F. JORDAN
CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPENA
LAS FUNCIONES INDICADAS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2003 MAR 18 P 12:24

JEFE DE LEGACIONES
BOGOTA D.C.

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE
BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) ANTERIOR(ES) FIR-
MA(S) PUESTA(S) POR Vergara
Vergara
IDENTIFICADOS CON C.C. No.(s)
ES(SON) AUTENTICA(S)
SANTAFE DE BOGOTA, 18 MAR 2003



15 NOV 2005
JUAN MANUEL RIVERA MEDINA
NOTARIO

11

TRADUCCION OFICIAL No. 9450

de un documento escrito en Alemán, efectuada por Luz Arriaga de Herber, resolución del Ministerio de Justicia 599 del 6 de marzo 1978.-

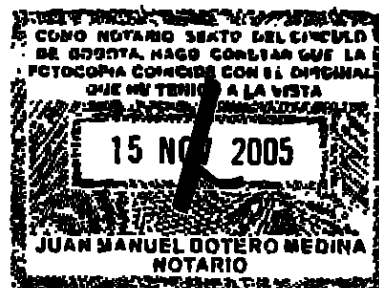
Traducción de los sellos y autenticaciones que aparecen en el documento de representación y poder, escrito en español e inglés, por medio del cual la firma Bayer CropScience AG, domiciliada en Alfred-Nobel-Str. 50, D 40789 Monheim, Alemania, otorga poder a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa 23555 y GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4 No. 72-35, Bogotá, Colombia. Dado y firmado el 12 de febrero 2003 en Leverkusen, Alemania, por los señores Dr. Axel Bader y Dr. Ralf-Rüdiger Jesse.

Autenticación en español e inglés de las firmas antecedentes y certificación de existencia de la sociedad por el notario de Leverkusen, Dirk Heiderhoff.

Fdo.: firma ilegible

Sello redondo en tinta:

Dirk Heiderhoff, notario de Leverkusen



LUZ ARRIAGA DE HERBER
TRADUCCION OFICIAL
[Signature]
Resolución 599 del 6 de marzo 1978

Protocolo notarial 242/2003

Certifico la autenticidad de la firma antecedentes puestas
ante mí por los señores

1. Dr. Ralf-Rüdiger Jesse, con domicilio comercial en D-51368, Bayerwerk, Alemania,
2. Dr. Axel Bader, con domicilio comercial en D-51368, Bayerwerk, Alemania,

a quienes conozco en persona.

Certifico, por haber tenido la lista el registro de comercio del Juzgado Municipal de Langenfeld -HRB 3990- que los mencionados señores están facultados, en su calidad de apoderados, para representar individualmente a la firma Bayer CropScience Aktiengesellschaft, domiciliada en Monheim am Rhein.

Leverkusen, 12 de febrero 2003

(Hilo y oblea notarial)

Fdo.: firma ilegible, Notario

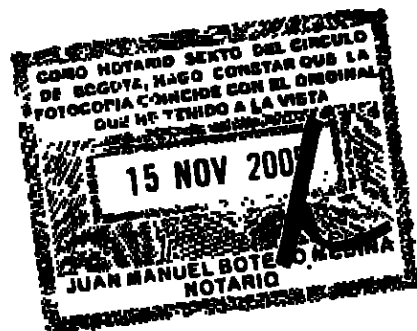
Costas

Art. 141, 154 KostO

Valor EUROS 3.000,-

Derechos Art. 32,45

EUROS 10,-



LUZ ABRAHAM DE HERBER
TRADUCCION E INTERPRETE OFICIAL
[Signature]
Resolución N.º 546 V. 11/2002

2
13

Derechos Art. 58	EUROS 10,-
Derechos Art. 150	Euros 13,-
IVA	<u>EUROS 5,28</u>
Total	EUROS 38,28
Fdo.: Heiderhoff, notario	

APOSTILLA

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. País: República Federal de Alemania

Este documento público

2. Ha sido firmado por Dirk Heiderhoff

3. Actuando en calidad de notario

4. Lleva el sello del notario Dirk Heiderhoff, notario

Leverkusen

Certificado

5. en Colonia

6. El 17 de febrero 2003

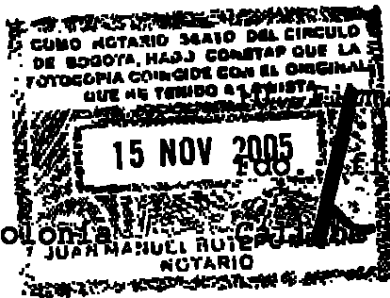
7 por el Vicepresidente del Tribunal Regional de Colonia

8. bajo el No 482/03

9. Sello

El Presidente del

Tribunal Regional de Colonia



ES TRADUCCIÓN FIEL COMPLETA, de la cual se deja copia en los archivos de estas oficinas para su confrontación.

Bogotá, 14 de marzo 2003.

Luz Arriaga de Hember
 LUZ ARRIAGA DE HEMBER
 TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
 Resolución No. 599 Conjunta

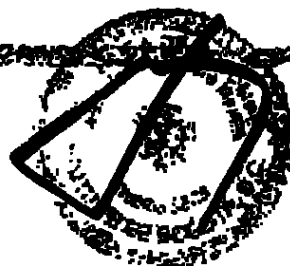
COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTA FE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LOS ANTERIORES FIRMAS FUERON:

[Signature]

IDENTIFICADOS CON C.C. No.(s)

ES(SON) AUTENTICOS

SANTA FE DE BOGOTA, 18 MAR 2003



MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

208993

LA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPENA
LAS FUNCIONES INDICADAS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

18 MAR 18 P 12:24

JEFES DE SECCIONES
BOGOTA D.C.

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA FIRMA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA

18 NOV 2005

JUAN MANUEL NOTERO MEDINA
NOTARIO

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
2. Dezember 2004 (02.12.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2004/103953 A1 not. JS

(51) Internationale Patentklassifikation: C07C 233/65,
233/66, 233/77, 63/06, 63/10, 61/06, A01N 37/18

Langenfeld (DE). RIECK, Helko [DE/FR]; 9 rue Claude
Monet, F-69110 Ste Foy lès Lyon (FR).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/005067

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER CROPSCIENCE
AKTIENGESELLSCHAFT; Law and Patents, Patents
and Licensing, Kaiser-Wilhelm-Allee, 51368 Leverkusen
(DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Mai 2004 (12.05.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10322909.4 31. Mai 2003 (31.05.2003) DE
10325438.2 5. Juni 2003 (05.06.2003) DE

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BAYER CROPSCIENCE AKTIENGE-
SELLSCHAFT [DE/DE]; Alfred-Nobel-Str. 50, 40789
Monheim (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), europäisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DUNKEL, Ralf
[DE/DE]; Krischer Str. 22, 40789 Monheim (DE).
ELBE, Hans-Ludwig [DE/DE]; Damschke 59, 42329
Wuppertal (DE). GREUL, Jörg, Nico [DE/DE]; Am
Seidberg 30 a, 42799 Leichlingen (DE). HARTMANN,
Benolt [FR/DE]; Pärkerstr. 1, 40764 Langenfeld (DE).
WACHENDORFF-NEUMANN; Ulrike [DE/DE];
Oberer Markweg 85, 56566 Neuwied (DE). DAHMEN,
Peter [DE/DE]; Althörcherstr. 61, 41470 Neuss (DE).
KUCK, Karl-Helmut [DE/DE]; Pastor-Löh-Str. 30a, 40764

Veröffentlicht:

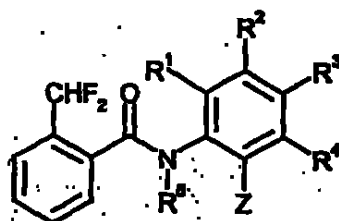
— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

BCS Q3-3009

(54) Title: DIFLUOROMETHYLBENZANILIDES AND USE THEREOF FOR COMBATING MICRO-ORGANISMS, INTER-
MEDIATE PRODUCTS AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: DIFLUORMETHYLBENZANILIDE UND DEREN VERWENDUNG ZUR BEKÄMPFUNG VON MIKRO-
ORGANISMEN, SOWIE ZWISCHENPRODUKTE UND DEREN HERSTELLUNG



(I)

(57) Abstract: The invention relates to novel difluoromethylben-
zanilides of formula (I), wherein R¹, R², R³, R⁴, R⁵ and Z have
the meanings cited in the description. The invention also relates to
several methods for the production of said substances and the use
thereof in order to combat undesired micro-organisms, and to novel
intermediate products and the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Neue Difluormethylbenzanilide der
Formel (I), in welcher R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und Z die in der Beschrei-
bung angegebenen Bedeutungen haben, mehrere Verfahren zur
Herstellung dieser Stoffe und deren Verwendung zur Bekämpfung

un-er-wünschter Mikroorganismen, sowie neue Zwischenprodukte und deren Herstellung

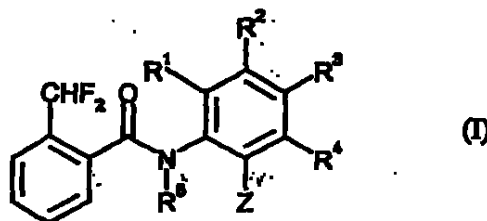
WO 2004/103953 A1

DIFLUORMETHYLBENZANILIDE UND DEREN VERWENDUNG ZUR BEKÄMPFUNG VON MIKROORGANISMEN, SOWIE ZWISCHENPRODUKTE UND DEREN HERSTELLUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Difluormethylbenzanilide, mehrere Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen.

Es ist bereits bekannt, dass zahlreiche Carboxanilide fungizide Eigenschaften besitzen (vgl. EP-A 0 545 099, JP-A 2001-302605, JP-A 8-176112). So sind aus EP-A 0 554 099 bereits *N*-(4'-Fluor-1,1'-biphenyl-2-yl)-2-(trifluormethyl)benzamid und *N*-(2-*sec*-Butylphenyl)-2-(trifluormethyl)benzamid bekannt. Die Wirksamkeit dieser Stoffe ist gut, lässt aber in manchen Fällen, z.B. bei niedrigen Aufwandmengen zu wünschen übrig. Difluormethylbenzanilide sind bisher nicht bekannt geworden.

Es wurden nun neue Difluormethylbenzanilide der Formel (I)



gefunden, in welcher

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, iso-Propyl oder Methylthio stehen,

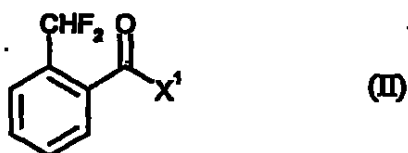
R^5 für Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_8 -Alkylsulfonyl, C_1 - C_8 -Alkoxy- C_1 - C_8 -alkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl; C_1 - C_8 -Halogenalkyl, C_1 - C_8 -Halogenalkylthio, C_1 - C_8 -Halogenalkylsulfinyl, C_1 - C_8 -Halogenalkylsulfonyl, Halogen- C_1 - C_8 -alkoxy- C_1 - C_8 -alkyl, C_3 - C_8 -Halogencycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/ oder Bromatomen, Formyl- C_1 - C_8 -alkyl, (C_1 - C_8 -Alkyl)carbonyl- C_1 - C_8 -alkyl, (C_1 - C_8 -Alkoxy)carbonyl- C_1 - C_8 -alkyl; (C_1 - C_8 -Halogenalkyl)carbonyl- C_1 - C_8 -alkyl, (C_1 - C_8 -Halogenalkoxy)carbonyl- C_1 - C_8 -alkyl mit jeweils 1 bis 7 Fluor-, Chlor- und/ oder Bromatomen, (C_1 - C_8 -Alkyl)carbonyl- C_1 - C_8 -halogenalkyl, (C_1 - C_8 -Alkoxy)carbonyl- C_1 - C_8 -halogenalkyl mit jeweils 1 bis 6 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, (C_1 - C_8 -Halogenalkyl)carbonyl- C_1 - C_8 -halogenalkyl, (C_1 - C_8 -Halogenalkoxy)carbonyl- C_1 - C_8 -halogenalkyl mit jeweils 1 bis 13 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; -COR⁶, -CONR⁷R⁸ oder -CH₂NR⁹R¹⁰ steht;

R^6 für Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, C_1 - C_8 -Alkoxy- C_1 - C_8 -alkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl; C_1 - C_8 -Halogenalkyl; C_1 - C_8 -Halogenalkoxy, Halogen- C_1 - C_8 -alkoxy- C_1 - C_8 -alkyl, C_3 - C_8 -Halogencycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; -COR¹¹ steht;

- R^7 und R^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1-C_8 -Alkyl, C_1-C_8 -Alkoxy- C_1-C_8 -alkyl, C_3-C_8 -Cycloalkyl; C_1-C_8 -Halogenalkyl, Halogen- C_1-C_8 -alkoxy- C_1-C_8 -alkyl, C_3-C_8 -Halogenocycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen stehen,
- R^7 und R^8 außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen oder C_1-C_8 -Alkyl substituierten gesättigten Heterocyclus mit 5 bis 8 Ringatomen bilden, wobei der Heterocyclus 1 oder 2 weitere, nicht benachbarte Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel oder NR^{12} enthalten kann,
- R^9 und R^{10} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1-C_8 -Alkyl, C_3-C_8 -Cycloalkyl; C_1-C_8 -Halogenalkyl, C_3-C_8 -Halogenocycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen stehen,
- R^9 und R^{10} außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen oder C_1-C_8 -Alkyl substituierten gesättigten Heterocyclus mit 5 bis 8 Ringatomen bilden, wobei der Heterocyclus 1 oder 2 weitere, nicht benachbarte Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel oder NR^{12} enthalten kann,
- R^{11} für Wasserstoff, C_1-C_8 -Alkyl, C_1-C_8 -Alkoxy, C_1-C_8 -Alkoxy- C_1-C_8 -alkyl, C_3-C_8 -Cycloalkyl; C_1-C_8 -Halogenalkyl, C_1-C_8 -Halogenalkoxy, Halogen- C_1-C_8 -alkoxy- C_1-C_8 -alkyl, C_3-C_8 -Halogenocycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht,
- R^{12} für Wasserstoff oder C_1-C_8 -Alkyl steht,
- Z für Z^1 , Z^2 , Z^3 oder Z^4 steht, worin
- Z^1 für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht,
- Z^2 für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Cycloalkyl oder Bicycloalkyl steht,
- Z^3 für unsubstituiertes C_7-C_{20} -Alkyl oder für einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C_3-C_8 -Cycloalkyl substituiertes C_1-C_{20} -Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C_1-C_8 -Alkyl substituiert sein kann,
- Z^4 für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C_3-C_8 -Cycloalkyl substituiertes C_7-C_{20} -Alkenyl oder C_7-C_{20} -Alkynyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C_1-C_8 -Alkyl substituiert sein kann,
- oder
- R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Fluor stehen und
- Z und R^4 gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen gegebenenfalls substituierten 5- oder 6-gliedrigen carbocyclischen oder heterocyclischen Ring bilden.

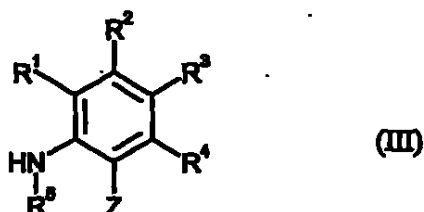
Weiterhin wurde gefunden, dass man Difluormethylbenzanilide der Formel (I) erhält, indem man

a) Difluormethylbenzoyl-Derivate der Formel (II)



in welcher

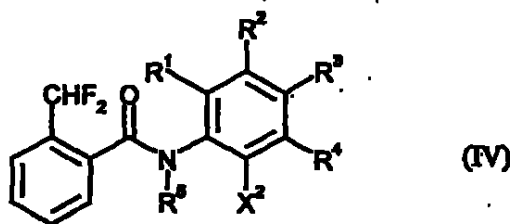
5 X^1 für Chlor oder Hydroxy steht,
mit Anilin-Derivaten der Formel (III)



10 in welcher R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Konden-
sationsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in
Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

oder

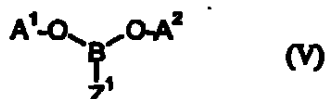
b) Halogen-difluormethylbenzanilide der Formel (IV)



15

in welcher

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5 die oben angegebenen Bedeutungen haben, und
 X^2 für Chlor, Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonat steht,
mit Boronsäure-Derivaten der Formel (V)



20

in welcher

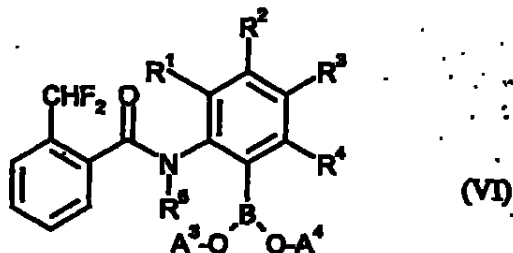
Z^1 die oben angegebene Bedeutung hat und

A^1 und A^2 jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen stehen,

in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

oder

- c) Difluormethylbenzamid-Boronsäure-Derivate der Formel (VI)



in welcher

- 5 R^1, R^2, R^3, R^4 und R^5 die oben angegebenen Bedeutungen haben, und
 A^3 und A^4 jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen stehen,
 mit Phenyl-Derivaten der Formel (VII)

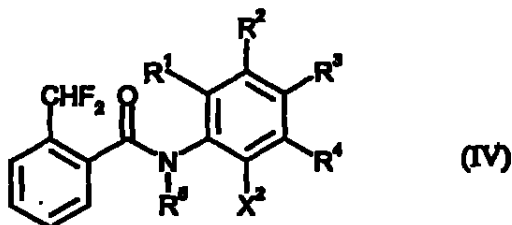


in welcher

- 10 Z^1 die oben angegebenen Bedeutungen hat und
 X^3 für Chlor, Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonat steht,
 in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder

- 15 d) Halogen-difluormethylbenzamide der Formel (IV)



in welcher

- 20 R^1, R^2, R^3, R^4 und R^5 die oben angegebenen Bedeutungen haben, und
 X^2 für Chlor, Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonat steht,
 mit Phenyl-Derivaten der Formel (VII)

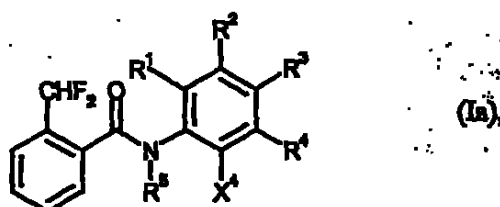


in welcher

- 25 Z^1 die oben angegebenen Bedeutungen hat und
 X^3 für Chlor, Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonat steht,
 in Gegenwart eines Palladium- oder Nickel-Katalysators und in Gegenwart von
 4,4,4',5,5,5'-Octamethyl-2,2'-bis-1,3,2-dioxaborolan, gegebenenfalls in Gegenwart eines
 Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

oder

e) Difluormethylbenzanilide der Formel (Ia)



in welcher

5

 R^1, R^2, R^3, R^4 und R^5 die oben angegebenen Bedeutungen haben und

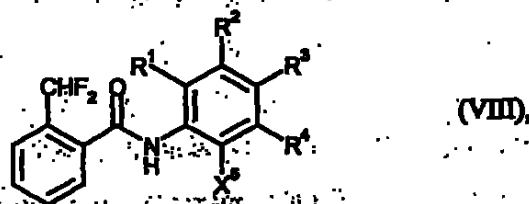
X^4 für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C_3-C_6 -Cycloalkyl substituiertes C_1-C_{20} -Alkanyl oder C_1-C_{20} -Alkynyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1-C_4 -Alkyl substituiert sein kann,

10

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators hydriert,

oder

f) Hydroxyalkyl-difluormethylbenzanilide der Formel (VIII)



15

in welcher

 R^1, R^2, R^3, R^4 und R^5 die oben angegebenen Bedeutungen haben und

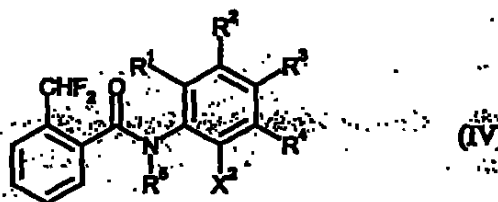
X^5 für gegebenenfalls zusätzlich einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C_3-C_6 -Cycloalkyl substituiertes C_1-C_{20} -Hydroxyalkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1-C_4 -Alkyl substituiert sein kann,

20

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure dehydratisiert,

oder

g) Halogen-difluormethylbenzanilide der Formel (IV)



25

in welcher

R^1, R^2, R^3, R^4 und R^5 die oben angegebenen Bedeutungen haben, und

X^2 für Chlor, Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonat steht,

mit einem Alkin der Formel (IX)

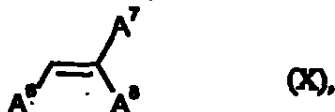


in welcher

A^5 für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C_3-C_6 -Cycloalkyl substituiertes C_2-C_{18} -Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1-C_4 -Alkyl substituiert sein kann,

10

oder einem Alken der Formel (X)



in welcher

A^6, A^7 und A^8 unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C_3-C_6 -Cycloalkyl substituiertes Alkyl stehen, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1-C_4 -Alkyl substituiert sein kann und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome des offenkettigen Molekülteils die Zahl 20 nicht übersteigt,

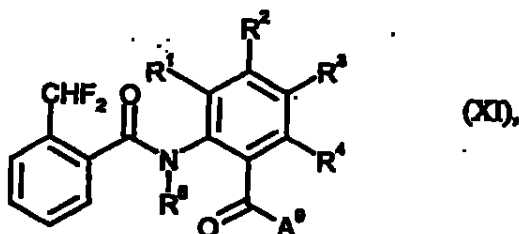
15

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und in Gegenwart eines oder mehrerer Katalysatoren umsetzt,

20

oder

b) Ketone der Formel (XI)



in welcher

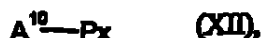
25

R^1, R^2, R^3, R^4 und R^5 die oben angegebenen Bedeutungen haben und

A^9 für Wasserstoff oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C_3-C_6 -Cycloalkyl substituiertes C_1-C_{18} -Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1-C_4 -Alkyl substituiert sein kann,

18

mit einer Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (XII)



in welcher

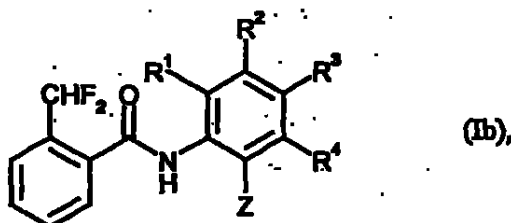
A^{10} für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C_3-C_6 -Cycloalkyl substituiertes C_1-C_{11} -Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1-C_4 -Alkyl substituiert sein kann,

P_X für eine Gruppierung $-P^+(C_6H_5)_3$, Cl^- , $-P^+(C_6H_5)_3$, Br^- , $-P^+(C_6H_5)_3$, I^- , $-P(=O)(OCH_3)_3$ oder $-P(=O)(OC_2H_5)_3$ steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

oder

i) Difluormethylbenzanilide der Formel (Ib)



in welcher

R^1, R^2, R^3, R^4 und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben mit einem Halogenid der Formel (XIII)



in welcher

R^{5-1} für C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Alkylsulfinyl, C_1-C_6 -Alkylsulfonyl, C_1-C_6 -Alkoxy- C_1-C_6 -alkyl, C_3-C_6 -Cycloalkyl, C_1-C_6 -Halogenalkyl, C_1-C_6 -Halogenalkylthio, C_1-C_6 -Halogenalkylsulfinyl, C_1-C_6 -Halogenalkylsulfonyl, Halogen- C_1-C_6 -alkoxy- C_1-C_6 -alkyl, C_3-C_6 -Halogenocycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Formyl- C_1-C_3 -alkyl, $(C_1-C_3$ -Alkyl)carbonyl- C_1-C_3 -alkyl, $(C_1-C_3$ -Alkoxy)carbonyl- C_1-C_3 -alkyl, $(C_1-C_3$ -Halogenalkyl)carbonyl- C_1-C_3 -alkyl, $(C_1-C_3$ -Halogenalkoxy)carbonyl- C_1-C_3 -alkyl mit jeweils 1 bis 7 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, $(C_1-C_3$ -Alkyl)carbonyl- C_1-C_3 -halogenalkyl, $(C_1-C_3$ -Alkoxy)carbonyl- C_1-C_3 -halogenalkyl mit jeweils 1 bis 6 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, $(C_1-C_3$ -Halogenalkyl)carbonyl- C_1-C_3 -halogenalkyl, $(C_1-C_3$ -Halogenalkoxy)carbonyl- C_1-C_3 -halogenalkyl mit jeweils 1 bis 13 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; $-COR^6$, $-CONR^7R^8$ oder $-CH_2NR^9R^{10}$ steht,

R^6, R^7, R^8, R^9 und R^{10} die oben angegebenen Bedeutungen haben und

X^6 für Chlor, Brom oder Iod steht,

in Gegenwart einer Base und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

Schließlich wurde gefunden, dass die neuen Difluormethylbenzanilide der Formel (I) sehr gute
5 mikrobizide Eigenschaften besitzen und zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen sowohl
im Pflanzenschutz als auch im Materialschutz verwendbar sind.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Difluormethylbenzanilide der Formel (I) eine
wesentlich bessere fungizide Wirksamkeit als die konstitutionell ähnlichsten, vorbekannten Wirk-
10 stoffe gleicher Wirkungsrichtung.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können gegebenenfalls als Mischungen verschiedener mög-
licher isomerer Formen, insbesondere von Stereoisomeren, wie z. B. E- und Z-, threo- und erythro-,
sowie optischen Isomeren, gegebenenfalls aber auch von Tautomeren vorliegen. Es werden sowohl
15 die E- als auch die Z-Isomeren, wie auch die threo- und erythro-, sowie die optischen Isomeren, be-
liebige Mischungen dieser Isomeren, sowie die möglichen tautomeren Formen beansprucht.

Die erfindungsgemäßen Difluormethylbenzanilide sind durch die Formel (I) allgemein definiert.
Bevorzugte Restdefinitionen der vorstehenden und nachfolgend genannten Formeln sind im
20 Folgenden angegeben. Diese Definitionen gelten für die Endprodukte der Formel (I) wie für alle
Zwischenprodukte gleichermaßen.

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder
Methyl.

25 R^1 steht besonders bevorzugt für Wasserstoff oder Fluor.

R^1 steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff.

R^1 steht auch ganz besonders bevorzugt für Fluor.

R^2 steht besonders bevorzugt für Wasserstoff.

R^3 steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Methylthio.

30 R^3 steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff.

R^3 steht auch ganz besonders bevorzugt für Fluor.

R^4 steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl oder iso-Propyl.

R^4 steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff.

R^4 steht auch ganz besonders bevorzugt für Methyl.

35 R^1 , R^2 , R^3 und R^4 stehen ganz besonders bevorzugt gleichzeitig für Wasserstoff.

- 5 R^5 steht bevorzugt für Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_6 -Alkylsulfonyl, C_1 - C_3 -Alkoxy- C_1 - C_3 -alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl; C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkylthio, C_1 - C_6 -Halogenalkylsulfinyl, C_1 - C_6 -Halogenalkylsulfonyl, Halogen- C_1 - C_3 -alkoxy- C_1 - C_3 -alkyl, C_3 - C_6 -Halogencycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Formyl- C_1 - C_3 -alkyl, $(C_1$ - C_3 -Alkyl)carbonyl- C_1 - C_3 -alkyl, $(C_1$ - C_3 -Alkoxy)carbonyl- C_1 - C_3 -alkyl; $(C_1$ - C_3 -Halogenalkyl)carbonyl- C_1 - C_3 -alkyl, $(C_1$ - C_3 -Halogenalkoxy)carbonyl- C_1 - C_3 -alkyl mit jeweils 1 bis 7 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, $(C_1$ - C_3 -Alkyl)carbonyl- C_1 - C_3 -halogenalkyl, $(C_1$ - C_3 -Alkoxy)carbonyl- C_1 - C_3 -halogenalkyl mit jeweils 1 bis 6 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, $(C_1$ - C_3 -Halogenalkyl)carbonyl- C_1 - C_3 -halogenalkyl, $(C_1$ - C_3 -Halogenalkoxy)carbonyl- C_1 - C_3 -halogenalkyl mit jeweils 1 bis 13 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; $-COR^6$, $-CONR^7R^8$ oder $-CH_2NR^9R^{10}$.
- 10 R^5 steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butyl, Pentyl oder Hexyl, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder iso-Propylsulfinyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder iso-Propylsulfonyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butylsulfonyl, Methoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Trifluorethyl, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl, Trifluormethylsulfonyl, Trifluormethoxymethyl, $-CH_2-CHO$, $-CH_2CH_2-CHO$, $-CH_2-CO-CH_3$, $-CH_2-CO-CH_2CH_3$, $-CH_2-CO-CH(CH_3)_2$, $-CH_2CH_2-CO-CH_3$, $-CH_2CH_2-CO-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CO-CH(CH_3)_2$, $-CH_2-C(O)OCH_3$, $-CH_2-C(O)OCH_2CH_3$, $-CH_2-C(O)OCH(CH_3)_2$, $-CH_2CH_2-C(O)OCH_3$, $-CH_2CH_2-C(O)OCH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-C(O)OCH(CH_3)_2$, $-CH_2-CO-CF_3$, $-CH_2-CO-CCl_3$, $-CH_2-CO-CH_2CF_3$, $-CH_2-CO-CH_2CCl_3$, $-CH_2CH_2-CO-CH_2CF_3$, $-CH_2CH_2-CO-CH_2CCl_3$, $-CH_2-C(O)OCH_2CF_3$, $-CH_2-C(O)OCF_2CF_3$, $-CH_2-C(O)OCH_2CCl_3$, $-CH_2-C(O)OCCl_2CCl_3$, $-CH_2CH_2-C(O)OCH_2CF_3$, $-CH_2CH_2-C(O)OCF_2CF_3$, $-CH_2CH_2-C(O)OCH_2CCl_3$, $-CH_2CH_2-C(O)O-CCl_2CCl_3$; $-COR^6$, $-CONR^7R^8$ oder $-CH_2NR^9R^{10}$.
- 20 R^5 steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Methoxymethyl, $-CH_2-CHO$, $-CH_2CH_2-CHO$, $-CH_2-CO-CH_3$, $-CH_2-CO-CH_2CH_3$, $-CH_2-CO-CH(CH_3)_2$ oder $-COR^6$.
- 25 R^6 steht bevorzugt für Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_3 -Alkoxy- C_1 - C_3 -alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl; C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, Halogen- C_1 - C_3 -alkoxy- C_1 - C_3 -alkyl, C_3 - C_6 -Halogencycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, $-COR^{11}$.
- 30 R^6 steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, tert-Butyl, Methoxy, Ethoxy, iso-Propoxy, tert-Butoxy, Cyclopropyl, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, $-COR^{11}$.
- 35

R⁶ steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, -COCH₃, -CHO, -COCH₂OCH₃, -COCO₂CH₃, -COCO₂CH₂CH₃.

R⁷ und R⁸ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl; C₁-C₈-Halogenalkyl, Halogen-C₁-C₈-alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₃-C₈-Halogenocycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen.

R⁷ und R⁸ bilden außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, bevorzugt einen gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Halogen oder C₁-C₈-Alkyl substituierten gesättigten Heterocyclen mit 5 bis 8 Ringatomen, wobei der Heterocyclen 1 oder 2 weitere, nicht benachbarte Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel oder NR¹² enthalten kann.

R⁷ und R⁸ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butyl, Methoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl; Trifluormethyl, Trichlormethyl, Trifluorethyl, Trifluormethoxymethyl.

R⁷ und R⁸ bilden außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, besonders bevorzugt einen gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom oder Methyl substituierten gesättigten Heterocyclen aus der Reihe Morpholin, Thiomorpholin oder Piperazin, wobei das Piperazin am zweiten Stickstoffatom durch R¹² substituiert sein kann.

R⁹ und R¹⁰ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl; C₁-C₈-Halogenalkyl, C₃-C₈-Halogenocycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen.

R⁹ und R¹⁰ bilden außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, bevorzugt einen gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen oder C₁-C₈-Alkyl substituierten gesättigten Heterocyclen mit 5 bis 8 Ringatomen, wobei der Heterocyclen 1 oder 2 weitere, nicht benachbarte Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel oder NR¹² enthalten kann.

R⁹ und R¹⁰ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butyl, Methoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl; Trifluormethyl, Trichlormethyl, Trifluorethyl, Trifluormethoxymethyl.

R⁹ und R¹⁰ bilden außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, besonders bevorzugt einen gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom oder Methyl substituierten gesättigten Heterocyclen aus der Reihe Morpholin,

Thiomorpholin oder Piperazin, wobei das Piperazin am zweiten Stickstoffatom durch R^{12} substituiert sein kann.

- 5 R^{11} steht bevorzugt für Wasserstoff, C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Alkoxy, C_1-C_6 -Alkoxy- C_1-C_6 -alkyl, C_3-C_6 -Cycloalkyl, C_1-C_6 -Halogenalkyl, C_1-C_6 -Halogenalkoxy, Halogen- C_1-C_6 -alkoxy- C_1-C_6 -alkyl, C_3-C_6 -Halogenocycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen.
- R^{11} steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, tert-Butyl, Methoxy, Ethoxy, iso-Propoxy, tert-Butoxy, Cyclopropyl; Trifluormethyl, Trifluormethoxy.
- 10 R^{12} steht bevorzugt für Wasserstoff oder C_1-C_6 -Alkyl.
- R^{12} steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butyl.
- Z steht bevorzugt für Z^1 .
- 15 Z^1 steht bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Liste W^1 ausgewählt sind.
- Z^1 steht besonders bevorzugt für einfach substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Liste W^1 ausgewählt sind.
- Z^1 steht auch besonders bevorzugt für zweifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Liste W^1 ausgewählt sind.
- 20 Z^1 steht auch besonders bevorzugt für dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Liste W^1 ausgewählt sind.
- Z^1 steht ganz besonders bevorzugt für einfach in 4-Position substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Liste W^1 ausgewählt sind.
- 25 Z^1 steht ganz besonders bevorzugt für zweifach, gleich oder verschieden in 3,4-Position substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Liste W^1 ausgewählt sind.
- Z^1 steht ganz besonders bevorzugt für zweifach, gleich oder verschieden in 2,4-Position substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Liste W^1 ausgewählt sind.
- Z^1 steht ganz besonders bevorzugt für zweifach, gleich oder verschieden in 3,5-Position substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Liste W^1 ausgewählt sind.
- 30 Z^1 steht ganz besonders bevorzugt für dreifach, gleich oder verschieden in 2,4,6-Position substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Liste W^1 ausgewählt sind.
- 35 W^1 steht für Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxyl, Carbamoyl, Thiocarbamoyl;

5

10

15

oder eine Gruppierung $-C(Q^1)=N-Q^2$, worin

25

 $\mathbf{w}^1$

steht bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, jeweils zweifach ver-

22
21

knüpftes Difluormethylenedioxy oder Tetrafluorethylenedioxy,

oder eine Gruppierung $-C(Q^1)=N-Q^2$, worin

Q^1 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl oder Cyclopropyl steht und

Q^2 für Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Propoxy oder Isopropoxy steht.

5

Z steht auch bevorzugt für Z^1 .

Z^1 steht bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch C_1-C_4 -Alkyl substituiertes Cycloalkyl oder Bicycloalkyl mit jeweils 3 bis 10 Kohlenstoffatomen.

Z^1 steht besonders bevorzugt für Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Bicyclo[2.2.1]heptyl oder Bicyclo[2.2.2]octyl.

10

Z steht auch bevorzugt für Z^2 .

Z^2 steht bevorzugt für unsubstituiertes C_1-C_{20} -Alkyl oder für einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod und/oder C_3-C_6 -Cycloalkyl substituiertes C_1-C_{20} -Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C_1-C_4 -Alkyl und/oder C_1-C_4 -Halogenalkyl substituiert sein kann.

15

Z^2 steht besonders bevorzugt für unsubstituiertes C_1-C_{20} -Alkyl.

Z^2 steht auch besonders bevorzugt für durch Chlor, Cyclopropyl, Dichlorcyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl substituiertes C_1-C_{20} -Alkyl.

20

Z steht auch bevorzugt für Z^3 .

Z^3 steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod und/oder C_3-C_6 -Cycloalkyl substituiertes C_1-C_{20} -Alkenyl oder C_1-C_{20} -Alkynyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C_1-C_4 -Alkyl und/oder C_1-C_4 -Halogenalkyl substituiert sein kann.

25

Z^3 steht besonders bevorzugt für C_1-C_{20} -Alkenyl oder C_1-C_{20} -Alkynyl.

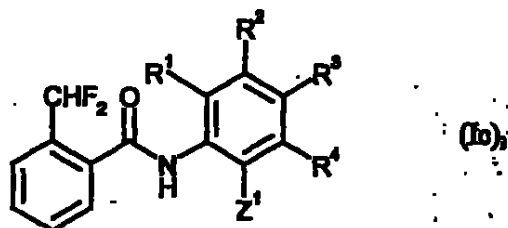
30

Z und R^4 stehen auch bevorzugt gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden substituierten 5- oder 6-gliedrigen carbocyclischen oder heterocyclischen Ring.

Z und R^4 stehen auch besonders bevorzugt gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls einfach, zweifach oder dreifach durch Methyl substituierten 5- oder 6-gliedrigen carbocyclischen Ring.

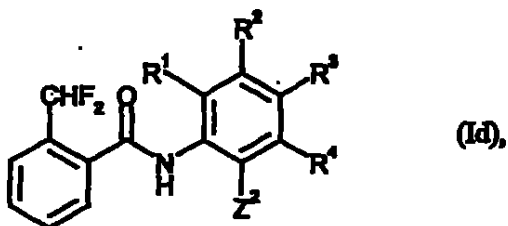
35

Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (Ic)



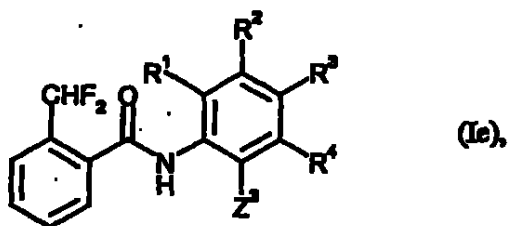
in welcher R^1, R^2, R^3, R^4 und Z^1 die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (Id)



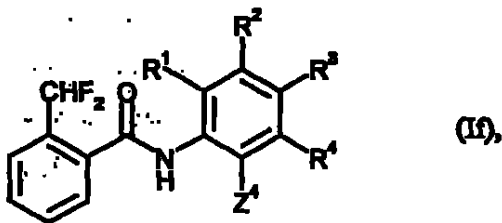
in welcher R^1, R^2, R^3, R^4 und Z^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (Ie)



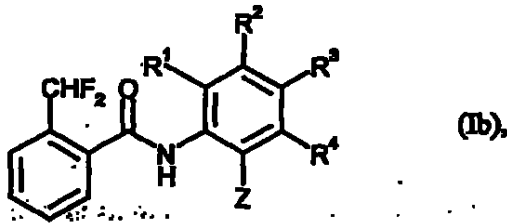
in welcher R^1, R^2, R^3, R^4 und Z^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben.

10 Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (If)



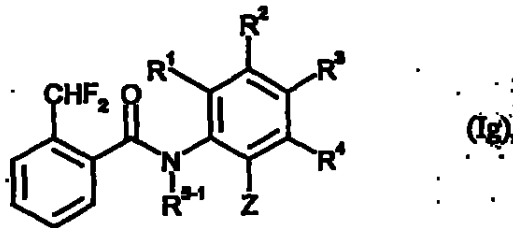
in welcher R^1, R^2, R^3, R^4 und Z^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (Ib)



15 in welcher R^1, R^2, R^3, R^4 und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (Ig)



in welcher R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^{3+1} und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben.

- 5 R^{3+1} steht bevorzugt für C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, C_1 - C_3 -Alkoxy- C_1 - C_3 -alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl; C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkylthio, C_1 - C_4 -Halogenalkylsulfinyl, C_1 - C_4 -Halogenalkylsulfonyl, Halogen- C_1 - C_3 -alkoxy- C_1 - C_3 -alkyl, C_3 - C_6 -Halogenocycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Formyl- C_1 - C_3 -alkyl, $(C_1$ - C_3 -Alkyl)carbonyl- C_1 - C_3 -alkyl, $(C_1$ - C_3 -Alkoxy)carbonyl- C_1 - C_3 -alkyl; $(C_1$ - C_3 -Halogenalkyl)carbonyl- C_1 - C_3 -alkyl, $(C_1$ - C_3 -Halogenalkoxy)carbonyl- C_1 - C_3 -alkyl mit jeweils
- 10 1 bis 7 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, $(C_1$ - C_3 -Alkyl)carbonyl- C_1 - C_3 -halogenalkyl, $(C_1$ - C_3 -Alkoxy)carbonyl- C_1 - C_3 -halogenalkyl mit jeweils 1 bis 6 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, $(C_1$ - C_3 -Halogenalkyl)carbonyl- C_1 - C_3 -halogenalkyl, $(C_1$ - C_3 -Halogenalkoxy)carbonyl- C_1 - C_3 -halogenalkyl mit jeweils 1 bis 13 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen;
- 15 $-COR^6$, $-CONR^7R^8$ oder $-CH_2NR^9R^{10}$.
- R^{3+1} steht besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butyl, Pentyl oder Hexyl, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder iso-Propylsulfinyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder iso-Propylsulfonyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butylsulfonyl, Methoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl,
- 20 Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Trifluorethyl, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl, Trifluormethylsulfonyl, Trifluormethoxymethyl, $-CH_2-CHO$, $-CH_2CH_2-CHO$, $-CH_2-CO-CH_3$, $-CH_2-CO-CH_2CH_3$, $-CH_2-CO-CH(CH_3)_2$, $-CH_2CH_2-CO-CH_3$, $-CH_2CH_2-CO-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CO-CH(CH_3)_2$, $-CH_2-C(O)OCH_3$, $-CH_2-C(O)OCH_2CH_3$, $-CH_2-C(O)OCH(CH_3)_2$,
- 25 $-CH_2CH_2-C(O)OCH_3$, $-CH_2CH_2-C(O)OCH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-C(O)OCH(CH_3)_2$, $-CH_2-CO-CF_3$, $-CH_2-CO-CCl_3$, $-CH_2-CO-CH_2CF_3$, $-CH_2-CO-CH_2CCl_3$, $-CH_2CH_2-CO-CH_2CF_3$, $-CH_2CH_2-CO-CH_2CCl_3$, $-CH_2-C(O)OCH_2CF_3$, $-CH_2-C(O)OCF_2CF_3$, $-CH_2-C(O)OCH_2CCl_3$, $-CH_2-C(O)OCCl_2CCl_3$, $-CH_2CH_2-C(O)OCH_2CF_3$, $-CH_2CH_2-C(O)OCF_2CF_3$, $-CH_2CH_2-C(O)OCH_2CCl_3$, $-CH_2CH_2-C(O)O-CCl_2CCl_3$; $-COR^6$, $-CONR^7R^8$ oder
- 30 $-CH_2NR^9R^{10}$.
- R^{3+1} steht ganz besonders bevorzugt für Methyl, Methoxymethyl, $-CH_2-CHO$, $-CH_2CH_2-CHO$, $-CH_2-CO-CH_3$, $-CH_2-CO-CH_2CH_3$, $-CH_2-CO-CH(CH_3)_2$ oder $-COR^6$.

Gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste wie Alkyl oder Alkenyl können, auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie z.B. in Alkoxy, soweit möglich, jeweils geradkettig oder verzweigt sein.

- 5 Die Definition C_1 - C_{20} -Alkyl umfasst den größten hierin definierten Bereich für einen Alkylrest. Im Einzelnen umfasst diese Definition die Bedeutungen Methyl, Ethyl, n-, iso-Propyl, n-, iso-, sec-, tert-Butyl, sowie jeweils alle isomeren Pentyle, Hexyle, Heptyle, Octyle, Nonyle, Decyle, Undecyle, Dodecyle, Tridecyle, Tetradecyle, Pentadecyle, Hexadecyle, Heptadecyle, Octadecyle, Nonadecyle und Eicosyle. Hierunter bevorzugt sind die Bedeutungen Methyl, Ethyl, n-, iso-Propyl, n-, iso-, sec-, tert-Butyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, 1-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, n-Heptyl, 1-Methylhexyl, 5-Methylhexyl, 1,4-Dimethylpentyl, 4,4-Dimethylpentyl, 1,3,3-Trimethylbutyl, 1,2,3-Trimethylbutyl.

- 15 Die Definition C_2 - C_{20} -Alkenyl umfasst den größten hierin definierten Bereich für einen Alkenylrest. Im Einzelnen umfasst diese Definition die Bedeutungen Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, iso-Propenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Ethylethenyl, sowie jeweils alle isomeren Pentenyle, Hexenyle, Heptenyle, Octenyle, Nonenyle, Decenyle, Undecenyle, Dodecenyle, Tridecenyle, Tetradecenyle, Pentadecenyle, Hexadecenyle, Heptadecenyle, Octadecenyle, Nonadecenyle und Eicosenyle. Hierunter bevorzugt sind die Bedeutungen Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 1,3-Dimethyl-1-butenyl, 1-Methyl-1-hexenyl, 1,3,3-Trimethyl-1-butenyl.

- 25 Die Definition C_2 - C_{20} -Alkynyl umfasst den größten hierin definierten Bereich für einen Alkynylrest. Im Einzelnen umfasst diese Definition die Bedeutungen Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, sowie jeweils alle isomeren Pentinyle, Hexinyle, Heptinyle, Octinyle, Noninyle, Decinyle, Undecinyle, Dodecinyle, Tridecinyle, Tetradecinyle, Pentadecinyle, Hexadecinyle, Heptadecinyle, Octadecinyle, Nonadecinyle und Eicosinyle. Hierunter bevorzugt sind die Bedeutungen Ethinyl, 1-Propinyl, 1-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 1-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Hexinyl, 5-Hexinyl, 3,3-Dimethyl-1-butinyl, 4,4-Dimethyl-1-pentinyl, 4,4-Dimethyl-2-pentinyl, 1,4-Dimethyl-2-pentinyl.

- 35 Gegebenenfalls substituierte Reste können einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei bei Mehrfachsubstitutionen die Substituenten gleich oder verschieden sein können.

Durch Halogen substituierte Reste, wie z.B. Halogenalkyl, sind einfach oder mehrfach halogeniert. Bei mehrfacher Halogenierung können die Halogenatome gleich oder verschieden sein. Halogen steht dabei für Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere für Fluor, Chlor und Brom.

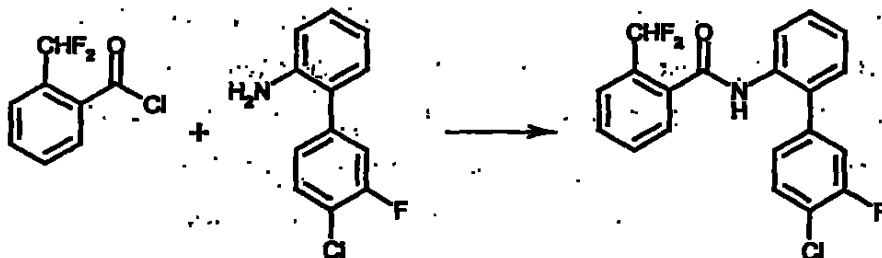
- 5 Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restdefinitionen bzw. Erläuterungen können zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden. Sie gelten für die Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechend.

Erläuterungen der Verfahren und Zwischenprodukte:

10

Verfahren (a)

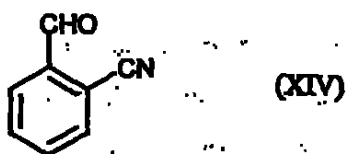
Verwendet man 2-(Difluormethyl)benzoylchlorid und 4'-Chlor-3'-fluor-1,1'-biphenyl-2-amin als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



15

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe benötigten Difluormethylbenzoyl-Derivate sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel (II) steht X' bevorzugt für Chlor oder Hydroxy.

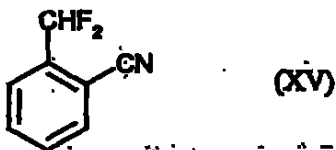
- 20 Die Difluormethylbenzoyl-Derivate der Formel (II) sind neu. Sie werden erhalten, indem man
j) 2-Formyl-benzonitril der Formel (XIV)



in einem ersten Schritt mit (Diethylamino)schwefeltrifluorid in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. Methylencchlorid) fluoriert,

25

und das so erhaltene 2-Difluormethyl-benzonitril der Formel (XV)



in einem zweiten Schritt mit einer Base (z.B. NaOH oder KOH) umgesetzt [Verbindungen der Formel (II), in denen X^1 für Hydroxy steht]

und diese Säure in einem dritten Schritt gegebenenfalls mit einem Chlorierungsmittel (z.B. Thionylchlorid, Oxalylchlorid) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. Toluol, Methylchlorid) zum entsprechenden Säurechlorid umgesetzt [Verbindungen der Formel (II), in denen X^1 für Chlor steht].

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Anilin-Derivate sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel (III) haben R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und Z bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden.

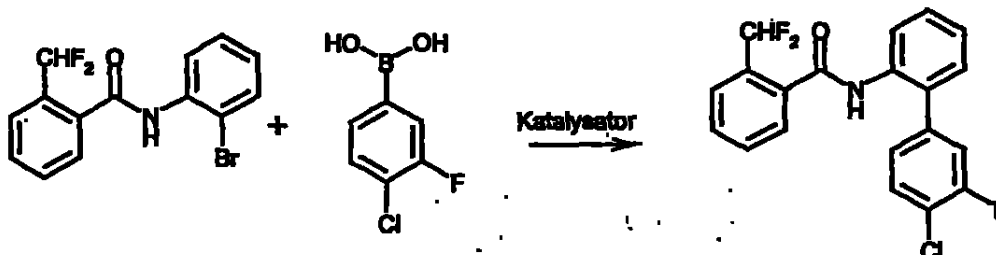
Die Ausgangsstoffe der Formel (III) sind größtenteils bekannt und/oder können nach bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. z.B. Bull. Korean Chem. Soc. 2000, 21, 165-166; Chem. Pharm. Bull. 1992, 40, 240-244; Heterocycles 1989, 29, 1013-1016; J. Med. Chem. 1996, 39, 892-903; Synthesis 1995, 713-16; Synth. Commun. 1994, 24, 267-272; Synthesis 1994, 142-144; DE-A 27 27 416; DE-A 102 190 35; JP-A 9-132567; EP-A 0 824 099; WO 93/11117; EP-A 0 545 099; EP-A 0 589 301; EP-A 0 589 313 und WO 02/38542).

Es ist auch möglich zunächst Anilin-Derivate der Formel (III), in welcher R^5 für Wasserstoff steht, herzustellen und die so erhaltenen Verbindungen anschließend nach üblichen Methoden zu derivatisieren (z.B. analog zum erfindungsgemäßen Verfahren (i)).

25

Verfahren (b)

Verwendet man *N*-(2-Bromphenyl)-2-(difluormethyl)benzamid und 4-Chlor-3-fluorphenylboronsäure als Ausgangsstoffe sowie einen Katalysator, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



30

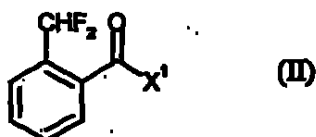
Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) als Ausgangsstoffe benötigten

23
24

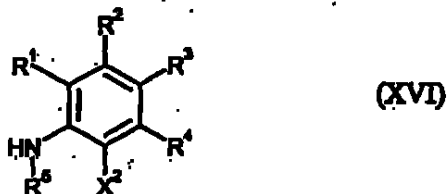
Halogen-difluormethylbenzanilide sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel (IV) haben R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5 bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden. X^2 steht für Brom oder Iod.

Die Halogen-difluormethylbenzanilide der Formel (IV) sind noch nicht bekannt. Sie sind als neue chemische Verbindungen ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung. Sie werden erhalten, indem man

k) Difluormethylbenzoyl-Derivate der Formel (II)



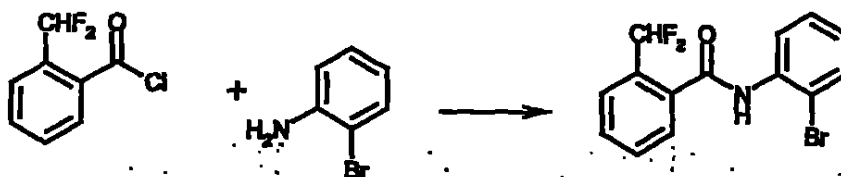
in welcher X^1 für Halogen oder Hydroxy steht, mit Halogenanilinen der Formel (XVI),



in welcher R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und X^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kondensationsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.

Verfahren (k)

Verwendet man 2-(Difluormethyl)benzoylchlorid und 2-Bromanilin als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (k) als Ausgangsstoffe benötigten Difluormethylbenzoyl-Derivate der Formel (II) sind bereits weiter oben im Zusammenhang mit dem

erfindungsgemäßen Verfahren (a) beschrieben worden.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (k) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Halogenaniline sind durch die Formel (XVI) allgemein definiert. In dieser Formel (XVI) haben
 5 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 und X^2 bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I), bzw. die Vorprodukte der Formel (III) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden.

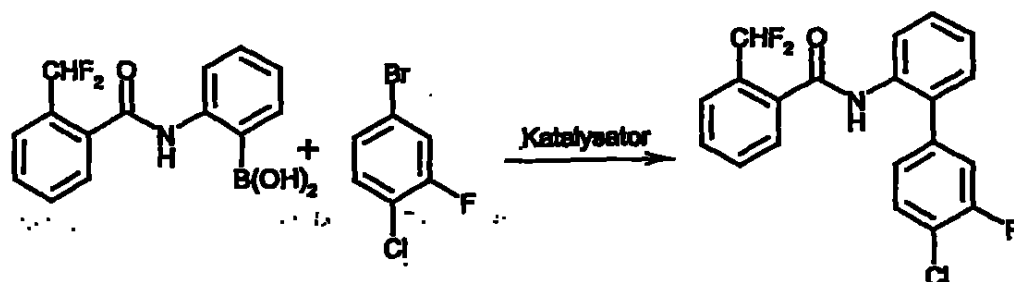
10 Die Halogenaniline der Formel (XVI) sind bekannte Syntheschemikalien oder können nach bekannten Verfahren erhalten werden. Im Fall, dass R^5 nicht für Wasserstoff steht, kann der Rest R^5 auf der Stufe der Verbindungen der Formel (XVI) durch übliche Derivatisierungsmethoden eingeführt werden. Es ist auch möglich, zunächst Verbindungen der Formel (IV), in denen R^5 für
 15 Wasserstoff steht, herzustellen und die erhaltenen Produkte anschließend durch übliche Methoden zu derivatisieren (vgl. das erfindungsgemäße Verfahren (i)).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Boronsäure-Derivate sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In dieser Formel (V) hat Z^1 bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits
 20 im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für Z^1 angegeben wurden. A^1 und A^2 stehen jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen.

Die Boronsäure-Derivate der Formel (V) sind bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Ver-
 25 fahren herstellen (vgl. z.B. WO 01/90084 und US 5,633,218).

Verfahren (c)

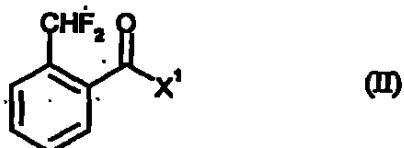
Verwendet man 2-[[2-(Difluormethyl)benzoyl]amino]phenylboronsäure und 1-Brom-4-chlor-3-
 30 fluorbenzol als Ausgangsstoffe sowie einen Katalysator, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) als Ausgangsstoffe benötigten Difluormethylbenzamid-Boronsäure-Derivate sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In dieser Formel (VI) haben R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5 bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden. A^3 und A^4 stehen jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen.

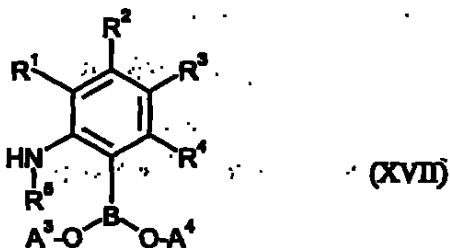
Die Difluormethylbenzamid-Boronsäure-Derivate der Formel (VI) sind noch nicht bekannt. Sie sind neue chemische Verbindungen und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung. Sie werden erhalten, indem man

1) Difluormethylbenzoyl-Derivate der Formel (II)



in welcher X^1 für Halogen oder Hydroxy steht,

15 mit Anilinboronsäurederivaten der Formel (XVII)



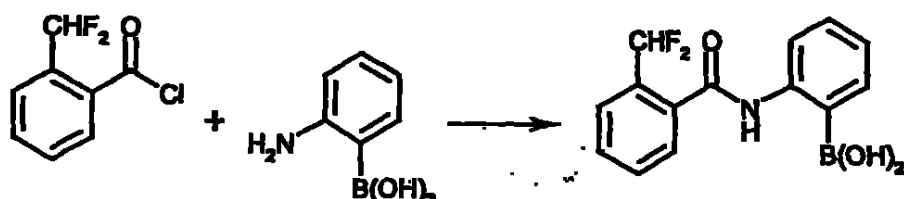
in welcher

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , A^3 und A^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kondensationsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umgesetzt.

Verfahren (I)

Verwendet man 2-(Difluormethyl)benzoylchlorid und 2-Aminophenylboronsäure als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (I) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (I) als Ausgangsstoffe benötigten Difluor-methylbenzoyl-Derivate der Formel (II) sind bereits weiter oben im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren (a) beschrieben worden.

5

Die weiterhin zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (I) als Ausgangsstoffe benötigten Anilinboronsäurederivate sind durch die Formel (XVII) allgemein definiert. In dieser Formel (XVII) haben R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5 bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemä-
 10 ßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden. A^3 und A^4 stehen jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen.

Die Anilinboronsäurederivate der Formel (XVII) sind bekannte Syntheschemikalien oder können
 15 nach bekannten Verfahren erhalten werden. Im Fall, dass R^5 nicht für Wasserstoff steht, kann der Rest R^5 auf der Stufe der Verbindungen der Formel (XVII) durch übliche Derivatisierungsmethoden eingeführt werden. Es ist auch möglich, zunächst Verbindungen der Formel (VI), in denen R^5 für Wasserstoff steht, herzustellen und die erhaltenen Produkte anschließend durch übliche Methoden zu derivatisieren (vgl. das erfindungsgemäße Verfahren (i)).

20

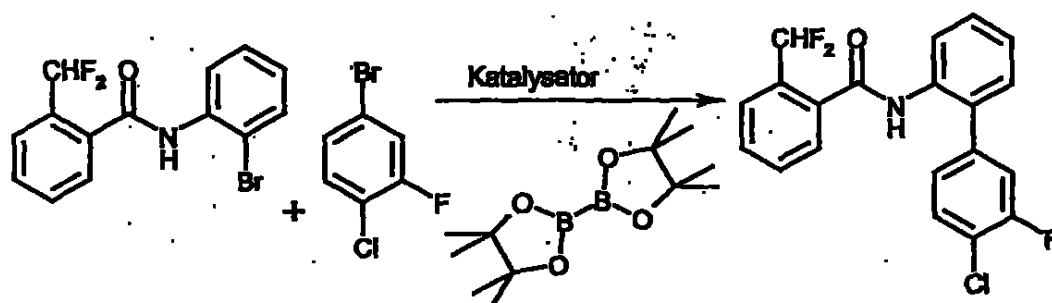
Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Phenyl-Derivate sind durch die Formel (VII) allgemein definiert. In dieser Formel (VII) hat Z^1 bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits
 25 im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für Z^1 angegeben wurden. X^3 steht für Chlor, Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonat.

Die Phenyl-Derivate der Formel (VII) sind bekannte Syntheschemikalien.

30 Verfahren (d)

Verwendet man *N*-(2-Bromphenyl)-2-(difluormethyl)benzamid und 1-Brom-4-chlor-3-fluorbenzol als Ausgangsstoffe sowie einen Katalysator und 4,4,4',4',5,5,5',5'-Octamethyl-2,2'-bis-1,3,2-dioxa-

borolan, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.

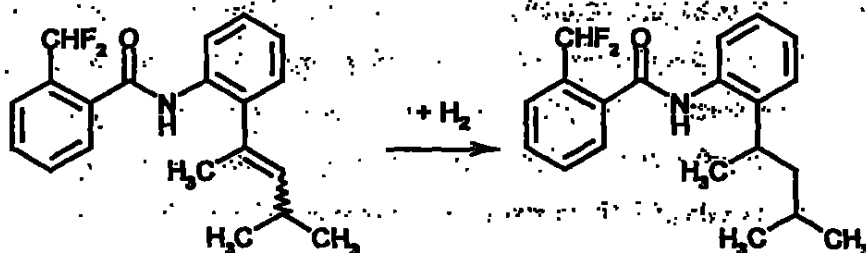


Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) als Ausgangsstoffe benötigten Halogen-difluormethylbenzamide der Formel (IV), sowie die Phenyl-Derivate der Formel (VII) sind bereits weiter oben im Zusammenhang mit den erfindungsgemäßen Verfahren (b) und (c) beschrieben worden.

Das weiterhin zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) benötigte 4,4,4',4',5,5,5',5'-Octamethyl-2,2'-bis-1,3,2-dioxaborolan ist eine handelsübliche Syntheschemikalie.

Verfahren (e)

Hydriert man beispielsweise 2-(Difluormethyl)-N-{2-(1,3-dimethyl-1-butenyl)phenyl}benzamid so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.

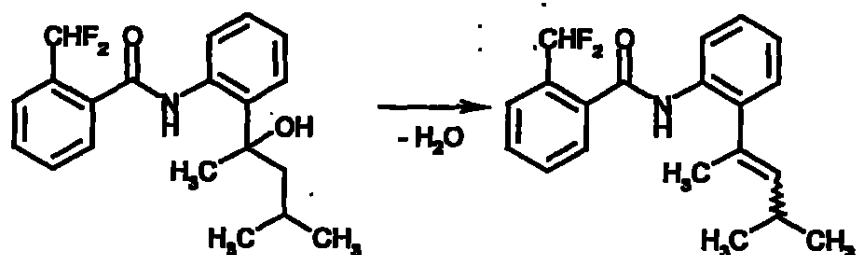


Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) als Ausgangsstoffe benötigten Difluormethylbenzamide sind durch die Formel (Ia) allgemein definiert. In dieser Formel (Ia) haben R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5 bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden.

Die Verbindungen der Formel (Ia) sind erfindungsgemäße Verbindungen und können nach den Verfahren (a), (f), (g) oder (h) hergestellt werden.

Verfahren (f)

Dehydratisiert man beispielsweise 2-(Difluormethyl)-N-[2-(1-hydroxy-1,3-dimethylbutyl)phenyl]benzamid, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



5

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) als Ausgangsstoffe benötigten Hydroxyalkyl-difluormethylbenzamide sind durch die Formel (VIII) allgemein definiert. In dieser Formel (VIII) haben R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden.

10

X⁵ steht bevorzugt für gegebenenfalls zusätzlich einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Chlor, Fluor, Brom und/oder C₁-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₂-C₁₂-Hydroxyalkyl, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann.

15

X⁵ steht besonders bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Cyclopropyl, Difluorcyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und/oder Cyclohexyl substituiertes, jeweils geradkettiges oder verzweigtes, jeweils an beliebiger Stelle verknüpftes Hydroxyethyl, Hydroxypropyl, Hydroxybutyl, Hydroxypentyl, Hydroxyhexyl, Hydroxyheptyl, Hydroxyoctyl, Hydroxynonyl oder Hydroxydecyl.

20

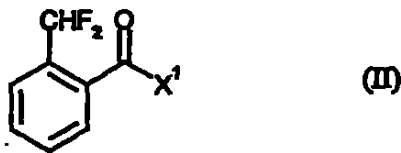
Die Verbindungen der Formel (VIII) sind noch nicht bekannt und als neue Verbindungen ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

25

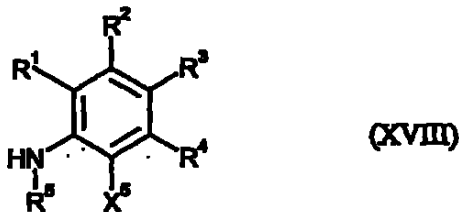
Es wurde auch gefunden, dass die Hydroxyalkyl-difluormethylbenzamide der Formel (VIII) sehr gute mikrobizide Eigenschaften besitzen und zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen sowohl im Pflanzenschutz als auch im Materialschutz eingesetzt werden können.

30

Die Hydroxyalkyl-difluormethylbenzamide der Formel (VIII) werden erhalten, indem man in) Difluormethylbenzoyl-Derivate der Formel (II)



in welcher X^1 für Halogen oder Hydroxy steht,
mit Hydroxyalkylanilinderivaten der Formel (XVIII)

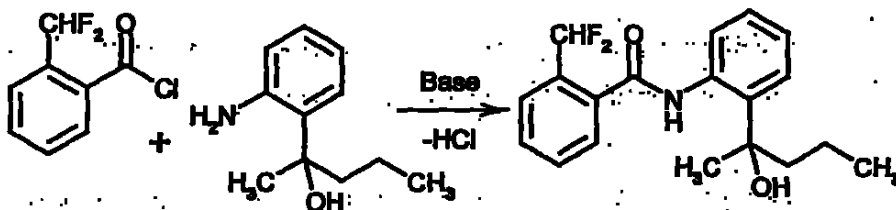


- 5 in welcher
 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 und X^5 die oben angegebenen Bedeutungen haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kondensa-
tionsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in
Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umgesetzt.

10

Verfahren (m)

Verwendet man beispielsweise 2-(Difluormethyl)benzoylchlorid und 2-(2-Aminophenyl)-2-pentanol
als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (m) durch das folgende
Formelschema veranschaulicht werden:



15

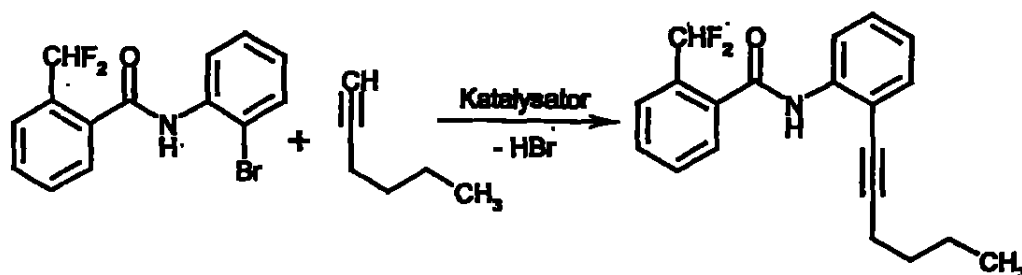
- Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (m) als Ausgangsstoffe benötigten
Difluormethylbenzoyl-Derivate der Formel (II) sind bereits weiter oben im Zusammenhang mit dem
erfindungsgemäßen Verfahren (a) beschrieben worden.

- 20 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (l) als Ausgangsstoffe weiterhin benötig-
ten Hydroxyalkylanilinderivate sind durch die Formel (XVIII) allgemein definiert. In dieser Formel
(XVIII) haben R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 und X^5 bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders
bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der er-
findungsgemäßen Verbindungen der Formeln (I) bzw. (VIII) als bevorzugt, besonders bevorzugt
25 bzw. ganz besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden.

Die Hydroxyalkylanilinderivate der Formel (XVIII) sind bekannt und/oder können nach bekannten Methoden erhalten werden (vgl. z.B. US 3,917,592 oder EP-A 0 824 099). Im Fall, dass R⁵ nicht für Wasserstoff steht, kann der Rest R⁵ auf der Stufe der Verbindungen der Formel (XVIII) durch übliche Derivatisierungsmethoden eingeführt werden. Es ist auch möglich, zunächst Verbindungen der Formel (VIII), in denen R⁵ für Wasserstoff steht, herzustellen und die erhaltenen Produkte anschließend durch übliche Methoden zu derivatisieren [vgl. das erfindungsgemäße Verfahren (f)].

Verfahren (g)

Verwendet man beispielsweise *N*-(2-Bromphenyl)-2-(difluormethyl)benzamid und 1-Hexin als Ausgangsstoffe sowie einen Katalysator, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) als Ausgangsstoffe benötigten Halogen-difluormethylbenzamide der Formel (IV) sind bereits weiter oben im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren (c) beschrieben worden.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Alkine sind durch die Formel (IX) allgemein definiert.

A⁵ steht bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₂-C₁₈-Alkyl, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann.

A⁵ steht besonders bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Cyclopropyl, Difluorcyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und/oder Cyclohexyl substituiertes, jeweils geradkettiges oder verzweigtes, jeweils an beliebiger Stelle verknüpftes Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl.

Die Alkine der Formel (VI) sind bekannte Syntheschemikalien.

72
28

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) weiterhin alternativ als Ausgangsstoffe benötigten Alkane sind durch die Formel (X) allgemein definiert.

5 A^6 , A^7 und A^8 stehen unabhängig voneinander bevorzugt jeweils für Wasserstoff oder gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom und/oder C_3 - C_6 -Cycloalkyl substituiertes Alkyl, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein kann und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome des offenkettigen Molekülteils die Zahl 12 nicht übersteigt.

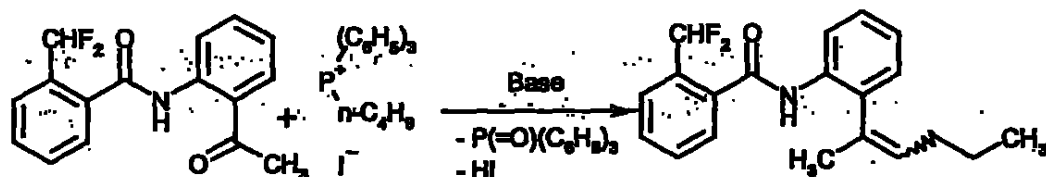
10 A^6 , A^7 und A^8 stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt jeweils für Wasserstoff oder gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Cyclopropyl, Difluorocyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und/ oder Cyclohexyl substituiertes, jeweils geradkettiges oder verzweigtes, jeweils an beliebiger Stelle verknüpftes Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl, wobei die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome des offenkettigen Molekülteils die Zahl 12 nicht übersteigt.

15

Die Alkene der Formel (VII) sind bekannte Syntheschemikalien.

Verfahren (h)

20 Verwendet man *N*-(2-Acetylphenyl)-2-(difluormethyl)benzamid und Butyl(triphenyl)-phosphonium-iodid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (h) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden:



25 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h) als Ausgangsstoffe benötigten Ketone sind durch die Formel (XI) allgemein definiert. In dieser Formel haben R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5 bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden.

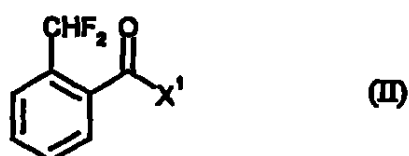
30 A^9 steht bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom und/oder C_3 - C_6 -Cycloalkyl substituiertes C_2 - C_{10} -Alkyl, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein kann.

A^9 steht besonders bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Cyclopropyl, Difluorocyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und/oder Cyclohexyl

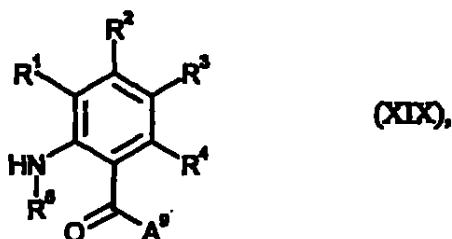
substituiertes, jeweils geradkettiges oder verzweigtes, jeweils an beliebiger Stelle verknüpft-
tes Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl.

Die Ketone der Formel (VIII) sind noch nicht bekannt. Sie sind als neue chemische Verbindungen
ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung. Sie werden erhalten, indem man

n) Difluormethylbenzoyl-Derivate der Formel (II)



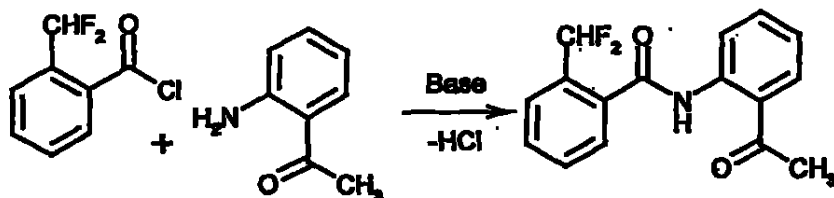
in welcher X¹ für Halogen oder Hydroxy steht,
mit Ketoanilinen der Formel (XIX)



in welcher R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und A⁹ die oben angegebenen Bedeutungen haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kondensa-
tionsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in
Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.

15 Verfahren (n)

Verwendet man 2-(Difluormethyl)benzoylchlorid und 1-(2-Aminophenyl)ethanon als Ausgangs-
stoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (n) durch das folgende Formelschema
veranschaulicht werden:



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (n) als Ausgangsstoffe benötigten
Difluormethylbenzoyl-Derivate der Formel (II) sind bereits weiter oben im Zusammenhang mit dem
erfindungsgemäßen Verfahrens (a) beschrieben worden.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (n) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Ketosamine sind durch die Formel (XIX) allgemein definiert. In dieser Formel (XIX) haben R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und A^9 bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln (I) bzw. (XI) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden.

Die Ketosamine der Formel (XIX) sind bekannt (vgl. J. Am. Chem. Soc. 1978, 100, 4842-4857 oder US 4,032,573) und/oder können nach bekannten Methoden erhalten werden. Im Fall, dass R^5 nicht für Wasserstoff steht, kann der Rest R^5 auf der Stufe der Verbindungen der Formel (XXII) durch übliche Derivatisierungsmethoden eingeführt werden. Es ist auch möglich, zunächst Verbindungen der Formel (VIII), in denen R^5 für Wasserstoff steht, herzustellen und die erhaltenen Produkte anschließend durch übliche Methoden zu derivatisieren (vgl. das erfindungsgemäße Verfahren (i)).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Phosphorverbindungen sind durch die Formel (XII) allgemein definiert.

A^{10} steht bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Chlor, Fluor, Brom und/oder C_1 - C_6 -Cycloalkyl substituiertes C_2 - C_{10} -Alkyl, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1 - C_6 -Alkyl substituiert sein kann.

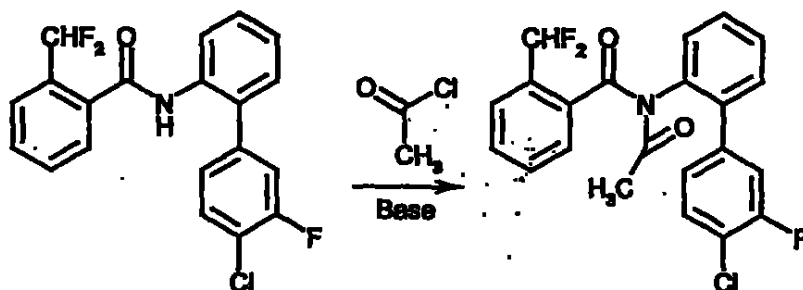
A^{10} steht besonders bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Cyclopropyl, Difluorocyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und/oder Cyclohexyl substituiertes, jeweils geradkettiges oder verzweigtes, jeweils an beliebiger Stelle verknüpftes Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl.

P_x steht bevorzugt für eine Gruppierung $-P^+(C_6H_5)_3 Cl^-$, $-P^+(C_6H_5)_3 Br^-$, $-P^+(C_6H_5)_3 I^-$, $-P(=O)(OCH_3)_3$ oder $-P(=O)(OC_2H_5)_3$.

Die Phosphorverbindungen der Formel (XII) sind bekannt und/oder können nach bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. Justus Liebigs Ann. Chem. 1953, 580, 44-57 oder Pure Appl. Chem. 1964, 9, 307-335).

Verfahren (i)

Verwendet man *N*-(4'-Chlor-3'-fluor-1,1'-biphenyl-2-yl)-2-(difluormethyl)benzamid und Acetylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden:



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) als Ausgangsstoffe benötigten Difluormethylbenzanilide sind durch die Formel (Ib) allgemein definiert. In dieser Formel (Ib) haben R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und Z bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden.

Die Verbindungen der Formel (Ib) sind erfindungsgemäße Verbindungen und können nach den Verfahren (a) bis (h) hergestellt werden.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Halogenide sind durch die Formel (XIII) allgemein definiert. In dieser Formel (XIII) steht R^{2-4} bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits oben in Zusammenhang mit der Beschreibung der Verbindungen der Formel (Ig) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden. X^4 steht für Chlor, Brom oder Iod.

Halogenide der Formel (XIII) sind bekannt.

20

Reaktionsbedingungen

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (k), (l), (m) und (n) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-tert-butylether, Methyl-tert-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Ketone, wie Aceton, Butanon, Methyl-isobutylketon oder Cyclohexanon; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder iso-Butyronitril oder Benzonnitril; Amide, wie N,N-Di-

30

7/30

methylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformamid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

Die erfindungsgemäßen Verfahren (a), (k), (l), (m) und (n) werden gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säureakzeptors durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Lithiumdiisopropylamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Ammoniumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Die erfindungsgemäßen Verfahren (a), (k), (l), (m) und (n) werden gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Kondensationsmittels durchgeführt. Als solche kommen alle üblicherweise für derartige Amidierungsreaktionen verwendbaren Kondensationsmittel infrage. Beispielfhaft genannt seien Säurehalogenidbildner wie Phosgen, Phosphortribromid, Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid oder Thionylchlorid; Anhydridbildner wie Chlorameisensäureethylester, Chlorameisensäuremethylester, Chlorameisensäureisopropylester, Chlorameisensäureisobutylester oder Methansulfonylchlorid; Carbodiimide, wie N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) oder andere übliche Kondensationsmittel, wie Phosphorpentoxid, Polyphosphorsäure, N,N'-Carbonyldiimidazol, 2-Ethoxy-N-ethoxycarbonyl-1,2-dihydrochinolin (EEDQ), Triphenylphosphin/Tetrachlorkohlenstoff oder Brom-tripyrrolidinophosphonium-hexafluorophosphat.

Die erfindungsgemäßen Verfahren (a), (k), (l), (m) und (n) werden gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt. Beispielsweise genannt seien 4-Dimethylaminopyridin, 1-Hydroxybenzotriazol oder Dimethylformamid.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (k), (l), (m) und (n) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 0°C bis 80°C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des Difluormethylbenzoyl-Derivats der Formel (II) im allgemeinen 0,8 bis 15 Mol, vorzugsweise 0,8 bis 8 Mol an Anilin-Derivat der Formel (III) ein.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (j) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (IV) setzt man pro Mol des Difluormethylbenzoyl-Derivats der Formel (II) im allgemeinen 0,8 bis 15 Mol, vorzugsweise 0,8 bis 8 Mol an Halogenaniline der Formel (XIII) ein.

- 5 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (k) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (VI) setzt man pro Mol des Difluormethylbenzoyl-Derivats der Formel (II) im allgemeinen 0,8 bis 15 Mol, vorzugsweise 0,8 bis 8 Mol an Anilinboronsäurederivat der Formel (XIV) ein.

- 10 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (l) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (VIII) setzt man pro Mol des Difluormethylbenzoyl-Derivats der Formel (II) im allgemeinen 0,8 bis 15 Mol, vorzugsweise 0,8 bis 8 Mol an Hydroxyalkylamininderivat der Formel (XV) ein.

- 15 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (m) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (IX) setzt man pro Mol des Difluormethylbenzoyl-Derivats der Formel (II) im allgemeinen 0,8 bis 15 Mol, vorzugsweise 0,8 bis 8 Mol an Ketoanilin der Formel (XVI) ein.

- Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (b), (c) und (d) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Petroläther, Hexan, Heptan, Cyclohexan, 20 Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-tert-butylether, Methyl-tert-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder iso-Butyronitril oder Benzonnitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäure- 25 ethylester; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder iso-Propanol, n-, iso-, sec- oder tert-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol; Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

- 30 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (b), (c) und (d) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 180°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20°C bis 150°C.

- Die der erfindungsgemäßen Verfahren (b), (c) und (d) werden gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säureakzeptors durchgeführt. Als solche können alle üblichen anorganischen oder 35 organischen Basen infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride,

- hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, fluoride, phosphate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Lithiumdiisopropylamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumacetat, Natriumphosphat, Kaliumphosphat, Kaliumfluorid, Cäsiumfluorid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Cäsiumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylamin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).
- 10 Die der erfindungsgemäßen Verfahren (b), (c) und (d) werden in Gegenwart eines Katalysators, wie beispielsweise eines Palladiumsalzes oder -komplexes, durchgeführt. Hierzu kommen vorzugsweise Palladiumchlorid, Palladiumacetat, Tetrakis-(triphenylphosphin)-Palladium, Bis-(triphenylphosphin)-Palladiumdichlorid oder (1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen)palladium(II)chlorid in Frage.
- 15 Es kann auch ein Palladiumkomplex in der Reaktionsmischung erzeugt werden, wenn man ein Palladiumsalz und ein Komplexligand, wie z.B. Triethylphosphan, Tri-tert.-butylphosphan, Tricyclohexylphosphan, 2-(Dicyclohexylphosphan)-biphenyl, 2-(Di-tert.-butylphosphan)-biphenyl, 2-(Dicyclohexylphosphan)-2'-(N,N-dimethylamino)-biphenyl, Triphenylphosphan, Tris-(o-Tolyl)-phosphan, Natrium 3-(Diphenylphosphino)benzolsulfonat, Tris-2-(Methoxyphenyl)-phosphan, 2,2'-Bis(diphenylphosphan)-1,1'-bisphthyl, 1,4-Bis-(diphenylphosphan)-butan, 1,2-Bis-(diphenylphosphan)-ethan, 1,4-Bis-(dicyclohexylphosphan)-butan, 1,2-Bis-(dicyclohexylphosphan)-ethan, 2-(Dicyclohexylphosphan)-2'-(N,N-dimethylamino)-biphenyl, Bis(diphenylphosphino)ferrocen oder Tris(2,4-tert.-butylphenyl)-phosphit getrennt zur Reaktion zugibt.
- 25 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des Halogen-difluormethylbenzanilids der Formel (IV) im allgemeinen 1 bis 15 Mol, vorzugsweise 2 bis 8 Mol an Boronsäurederivat der Formel (V) ein.
- Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des Difluormethylbenzamid-Boronsäure-Derivats der Formel (VI) im allgemeinen 0,8 bis 15 Mol, vorzugsweise 0,8 bis 8 Mol an Phenyl-Derivat der Formel (VII) ein.
- 30 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des Halogen-difluormethylbenzanilids der Formel (IV) im allgemeinen 0,8 bis 15 Mol, vorzugsweise 0,8 bis 8 Mol an Phenyl-Derivat der Formel (VII) und 0,8 bis 15 Mol, vorzugsweise 0,8 bis 8 Mol an 4,4',4',5,5',5'-Octamethyl-2,2'-bis-1,3,2-dioxaborolan ein.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische oder alicyclische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan oder Decalin; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-tert-butylether, Methyl-tert-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan oder 1,2-Diethoxyethan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder iso-Propanol, n-, iso-, sec- oder tert-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylen glykolmonomethylether, Diethylen glykolmonoethylether, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

10 Das erfindungsgemäße (e) Verfahren wird in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt. Als solche kommen alle Katalysatoren infrage, die für Hydrierungen üblicherweise verwendet werden. Beispielshaft seien genannt: Raney-Nickel, Palladium oder Platin, gegebenenfalls auf einem Trägermaterial, wie beispielsweise Aktivkohle.

15 Die Hydrierung im erfindungsgemäßen Verfahren (e) kann statt in Gegenwart von Wasserstoff in Kombination mit einem Katalysator auch in Anwesenheit von Triethylsilan durchgeführt werden.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 20 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20°C bis 100°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (e) wird unter einem Wasserstoffdruck zwischen 0,5 und 200 bar, bevorzugt zwischen 2 und 50 bar, besonders bevorzugt zwischen 3 und 10 bar durchgeführt.

25 Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlor-
 30 ethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-tert-butylether, Methyl-tert-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Ketone, wie Aceton, Butanon, Methyl-isobutylketon oder Cyclohexanon; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder iso-Butyronitril oder Benzonnitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäure-
 35 triamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder iso-Propanol, n-, iso-, sec-

31
32

oder tert-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

Das erfindungsgemäße Verfahren (f) wird gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure durchgeführt.

- 5 Als solche kommen alle anorganischen und organischen Protonen- wie auch Lewisäuren, sowie auch alle polymeren Säuren infrage. Hierzu gehören beispielsweise Chlorwasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Trifluoressigsäure, Methansulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure, Tohuolsulfonsäure, Bortrifluorid (auch als Etherat), Bortribromid, Aluminiumtrichlorid, Titan-tetrachlorid, Tetraäthylorthotitanat, Zinkchlorid, Eisen-III-chlorid, Antimonpentachlorid, saure Ionenaustauscher, saure Tonerden und saures Kieselgel.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 0°C bis 100°C.

- 15 Die erfindungsgemäßen Verfahren (f) und (e) können auch in einer Tandemreaktion („Hintopf-Reaktion“) durchgeführt werden. Dazu wird eine Verbindung der Formel (VIII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (geeignete Lösungsmittel wie für Verfahren (f)), gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure (geeignete Säuren wie für Verfahren (f)) und in Anwesenheit von Triethylsilan umgesetzt.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder iso-Butyronitril oder Benzonitril oder Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäure-triamid.

- Das erfindungsgemäße Verfahren (g) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säureakzeptors durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Ammoniumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Ammoniumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylamin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylami-

nopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Das erfindungsgemäße Verfahren (g) wird in Gegenwart eines oder mehrerer Katalysatoren
5 durchgeführt.

Dazu eignen sich besonders Palladiumsalze oder -komplexe. Hierzu kommen vorzugsweise Palladiumchlorid, Palladiumacetat, Tetrakis-(triphenylphosphin)-Palladium oder Bis-(triphenylphosphin)-Palladiumdichlorid infrage. Es kann auch ein Palladiumkomplex in der Reaktionsmischung erzeugt
10 werden, wenn man ein Palladiumsalz und ein Komplexligand getrennt zur Reaktion zugibt.

Als Liganden kommen vorzugsweise Organophosphorverbindungen infrage. Beispielhaft seien genannt: Triphenylphosphin, tri-o-Tolylphosphin, 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl, Dicyclohexylphosphinebiphenyl, 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan, Bisdiphenylphosphinoferrocen,
15 Di(tert.-butylphosphino)biphenyl, Di(cyclohexylphosphino)biphenyl, 2-Dicyclohexylphosphino-2'-N,N-dimethylaminobiphenyl, Tricyclohexylphosphin, Tri-tert.-butylphosphine. Es kann aber auch auf Liganden verzichtet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (g) wird ferner gegebenenfalls in Gegenwart eines weiteren
20 Metallsalzes, wie Kupfersalzen, beispielsweise Kupfer(I)-iodid durchgeführt.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 20°C bis 180°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 50°C bis 150°C.

25 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro mol des Halogen-difluormethylbenzanilids der Formel (IV) im allgemeinen 1 bis 5 mol, vorzugsweise 1 bis 2 mol an Alkin der Formel (IX) oder Alken der Formel (X) ein.

30 Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder
35 Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-tert-butylether, Methyl-tert-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Nitrile, wie

Acetonitril, Propionitril, n- oder iso-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformamid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder iso-Propanol, n-, iso-, sec- oder tert-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether.

Das erfindungsgemäße Verfahren (h) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säureakzeptors durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen starken Basen infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate oder Alkalimetall-Kohlenwasserstoffverbindungen, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumamid, Litiumdiisopropylamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Methylitium, Phenylitium oder Butyllitium.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von -80°C bis 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von -30°C bis 80°C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro mol des Ketons der Formel (XI) im allgemeinen 1 bis 5 mol, vorzugsweise 1 bis 2 mol an Phosphorverbindung der Formel (XII) ein.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petroether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-tert-butylether, Methyl-tert-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol oder Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformamid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Das erfindungsgemäße Verfahren (i) wird in Gegenwart einer Base durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natrium-methylat, Natrium-

ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Ammoniumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Calciumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethylbenzylamin, Pyridin,
 5 N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethyliminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis
 10 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20°C bis 110°C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des Iodpyrazolylcarboxamid der Formel (Ib) im allgemeinen 0,2 bis 5 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 2 Mol an Halogenid der Formel (XIII) ein.

15 Alle erfindungsgemäßen Verfahren werden im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck – im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar – zu arbeiten.

20 Die erfindungsgemäßen Stoffe weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.

Fungizide lassen sich Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes,
 25 Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes und Deuteromycetes einsetzen.

Bakterizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomycetaceae einsetzen.

30 Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise Xanthomonas campestris pv. oryzae;

Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise Pseudomonas syringae pv. lachrymans;

Erwinia-Arten, wie beispielsweise Erwinia amylovora;

35 Pythium-Arten, wie beispielsweise Pythium ultimum;

Phytophthora-Arten, wie beispielsweise Phytophthora infestans;

33
34

- Pseudoperonospora*-Arten, wie beispielsweise *Pseudoperonospora humuli* oder *Pseudoperonospora cubensis*;
- Plasmopara*-Arten, wie beispielsweise *Plasmopara viticola*;
- Bremia*-Arten, wie beispielsweise *Bremia lactucae*;
- 5 *Peronospora*-Arten, wie beispielsweise *Peronospora pisi* oder *P. brassicae*;
- Erysiphe*-Arten, wie beispielsweise *Erysiphe graminis*;
- Sphaerotheca*-Arten, wie beispielsweise *Sphaerotheca fuliginea*;
- Podosphaera*-Arten, wie beispielsweise *Podosphaera leucotricha*;
- Venturia*-Arten, wie beispielsweise *Venturia inaequalis*;
- 10 *Pyrenophora*-Arten, wie beispielsweise *Pyrenophora teres* oder *P. graminea* (Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);
- Cochliobolus*-Arten, wie beispielsweise *Cochliobolus sativus* (Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);
- Uromyces*-Arten, wie beispielsweise *Uromyces appendiculatus*;
- 15 *Puccinia*-Arten, wie beispielsweise *Puccinia recondita*;
- Sclerotinia*-Arten, wie beispielsweise *Sclerotinia sclerotiorum*;
- Tilletia*-Arten, wie beispielsweise *Tilletia caries*;
- Ustilago*-Arten, wie beispielsweise *Ustilago nuda* oder *Ustilago avenae*;
- Pellicularia*-Arten, wie beispielsweise *Pellicularia sasakii*;
- 20 *Pyricularia*-Arten, wie beispielsweise *Pyricularia oryzae*;
- Fusarium*-Arten, wie beispielsweise *Fusarium culmorum*;
- Botrytis*-Arten, wie beispielsweise *Botrytis cinerea*;
- Septoria*-Arten, wie beispielsweise *Septoria nodorum*;
- Leptosphaeria*-Arten, wie beispielsweise *Leptosphaeria nodorum*;
- 25 *Cercospora*-Arten, wie beispielsweise *Cercospora canescens*;
- Alternaria*-Arten, wie beispielsweise *Alternaria brassicae*;
- Pseudocercospora*-Arten, wie beispielsweise *Pseudocercospora herpotrichoides*.
- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen auch eine starke stützende Wirkung in Pflanzen auf. Sie eignen sich daher zur Mobilisierung pflanzeneigener Abwehrkräfte gegen Befall durch unerwünschte Mikroorganismen.

- Unter pflanzenstärkenden (resistenzinduzierenden) Stoffen sind im vorliegenden Zusammenhang solche Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, das Abwehrsystem von Pflanzen so zu
- 35 stimulieren, dass die behandelten Pflanzen bei nachfolgender Inokulation mit unerwünschten Mikroorganismen weitgehende Resistenz gegen diese Mikroorganismen entfalten.

Unter unerwünschten Mikroorganismen sind im vorliegenden Fall phytopathogene Pilze, Bakterien und Viren zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Stoffe können also eingesetzt werden, um Pflanzen innerhalb eines gewissen Zeitraumes nach der Behandlung gegen den Befall durch die genannten Schaderegner zu schützen. Der Zeitraum, innerhalb dessen Schutz herbeigeführt wird, erstreckt sich
 5 im allgemeinen von 1 bis 10 Tage, vorzugsweise 1 bis 7 Tage nach der Behandlung der Pflanzen mit den Wirkstoffen.

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz-
 10 und Saatgut, und des Bodens.

Dabei lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von Getreidekrankheiten, wie beispielsweise gegen Puccinia-Arten und von Krankheiten im Wein-, Obst- und Gemüseanbau, wie beispielsweise gegen Botrytis-, Venturia- oder Alternaria-Arten,
 15 einsetzen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Steigerung des Ernteertrages. Sie sind außerdem mindertoxisch und weisen eine gute Pflanzenverträglichkeit auf.

20 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen und Aufwandmengen auch als Herbizide, zur Beeinflussung des Pflanzenwachstums, sowie zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- und Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

25 Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden
 30 erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbarer oder nicht schützbarer Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stängel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen
 35 gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges

5 Umhüllen.

Im Materialschutz lassen sich die erfindungsgemäßen Stoffe zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen.

10 Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nichtlebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch erfindungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikro-

15 organismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten genannt,

20 besonders bevorzugt Holz.

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze,

25 holzverfärbende und holzerstörende Pilze (Basidiomyceten) sowie gegen Schleimorganismen und Algen.

Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:

Alternaria, wie Alternaria tenuis,

30 Aspergillus, wie Aspergillus niger,

Chaetomium, wie Chaetomium globosum,

Coniophora, wie Coniophora punctata,

Lentinus, wie Lentinus tigrinus,

Penicillium, wie Penicillium glaucum,

35 Polyporus, wie Polyporus versicolor,

Aureobasidium, wie Aureobasidium pullulans,

- Sclerophoma, wie Sclerophoma pityophila,
 Trichoderma, wie Trichoderma viride,
 Escherichia, wie Escherichia coli,
 Pseudomonas, wie Pseudomonas aeruginosa,
 5 Staphylococcus, wie Staphylococcus aureus.

Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/ oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren
 10 Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiernmitteln und/oder schäumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im Wesentlichen infrage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfractionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol
 20 sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-
 25 Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen infrage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen infrage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Bims, Marmor, Sepiolith,
 30 Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnussschalen, Maiskolben und Tabakstängel. Als Emulgier und/oder schäumerzeugende Mittel kommen infrage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxäthylen-Fettsäureester, Polyoxäthylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylaryl-polyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiernmittel kommen infrage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.
 35

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephale und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

5

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

- 10 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen infrage:

20 **Fungizide:**

- 2-Phenylphenol; 8-Hydroxychinolinsulfat; Acibenzolar-S-methyl; Aldimorph; Amidoflumet; Ampropylfos; Ampropylfos-potassium; Andoprime; Anilazine; Azacenzole; Azoxystrobin; Benalaxyl; Benodanil; Benomyl; Benthiavalecarb-isopropyl; Benzamacril; Benzamacril-isobutyl; Bilanafos; Binapacryl; Biphenyl; Bitertanol; Blasticidin-S; Bromuconazole; Bupirimate; Buttiobate; Butylamin; Calcium polysulfide; Capsimycin; Captafol; Captan; Carbendazim; Carboxin; Carpropamid; Carvone; Chinomethionat; Chlobenothiazone; Chlorfenzole; Chloroneb; Chlorothalonil; Chlozolinate; Clozylacon; Cyazofamid; Cyflufenamid; Cymoxanil; Cyproconazole; Cyprodinil; Cyprofuram; Dagger G; Debacarb; Dichlofluanid; Diallone; Dichlorophen; Diclocymet; Dielomezine; Dicloran; Diethofencarb; Difenoconazole; Diflumetorim; Dimethirimol; Dimethomorph; Dimoxystrobin; Diniconazole; Diniconazole-M; Dinocap; Diphenylamine; Dipyrithione; Ditalimfos; Dithianon; Dodine; Drazoxolon; Edifenphos; Epoxiconazole; Ethaboxam; Ethirimol; Etridiazole; Famoxadone; Fenamidone; Fenapanil; Fenarimol; Fenbuconazole; Fenfuram; Fenhexamid; Fenitropan; Fenoxanil; Fenpiclonil; Fenpropidin; Fenpropimorph; Ferbam; Fluazinam; Flubenzimine; Fludioxonil; Flumetover; Flumorph; Fluoromide; Fluxastrobin; Fluquinconazole; Flurprimidol; Flusilazole; Flusulfamide; Flutolanil; Flutriafol; Folpet; Fosetyl-Al; Fosetyl-sodium; Fuberidazole; Furalaxyl; Furametpyr; Furcarbanil; Furmecyclox; Guazatine; Hexachlorobenzene; Hexaconazole; Hymexazol; Imazalil;

Imibenconazole; Iminoctadine triacetate; Iminoctadine tris(albesil; Iodocarb; Ipconazole; Iprobenfos;
 Iprodione; Iprovalicarb; Irunamycin; Isoprothiolane; Isovaledione; Kasugamycin; Kresoxim-methyl;
 Mancozeb; Maneb; Meferimzone; Mepanipyrim; Mepromil; Metalaxyl; Metalaxyl-M; Metconazole;
 Methasulfocarb; Methfuroxam; Metiram; Metominostrobin; Metsulfovax; Mildiomycin; Myclobuta-
 5 nil; Myclozolin; Natamycin; Nicobifen; Nitrothal-isopropyl; Noviflumuron; Nuarimol; Ofurace;
 Oryastrobin; Oxadixyl; Oxolinic acid; Oxpoconazole; Oxycarboxin; Oxyfenthiin; Paclobutrazol;
 Pefurazoate; Penconazole; Pencycuron; Phosdiphen; Phthalide; Picoxystrobin; Piperalin; Polyoxins;
 Polyoxorim; Probenazole; Prochloraz; Procymidone; Propamocarb; Propanosine-sodium; Propicon-
 azole; Propineb; Proquinazid; Prothioconazole; Pyraclostrobin; Pyrazophos; Pyrifeno; Pyrimethanil;
 10 Pyroquilon; Pyroxyfur; Pyrrolnitrins; Quinconazole; Quinoxifen; Quintozene; Simeconazole; Spi-
 roxamine; Sulfur; Tebuconazole; Tecloftalam; Tecnazene; Tetracyclacis; Tetraconazole; Thiabenda-
 zole; Thicyofen; Thifluzamide; Thiophanate-methyl; Thiram; Tioxymid; Tolclofos-methyl; Tolyflfu-
 amid; Triadimefon; Triadimenol; Triazbutil; Triazoxide; Tricyclamide; Tricyclazole; Tridemorph;
 Trifloxystrobin; Triflumizole; Triforine; Triticonazole; Uniconazole; Validamycin A; Vinclozolin;
 15 Zineb; Ziram; Zoxamide; (2S)-N-[2-[4-[[3-(4-Chlorphenyl)-2-propinyl]oxy]-3-methoxyphenyl]-
 ethyl]-3-methyl-2-[(methylsulfonyl)amino]-butanamid; 1-(1-Naphthalenyl)-1H-pyrol-2,5-dion;
 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin; 2-Amino-4-methyl-N-phenyl-5-thiazolcarboxamid; 2-
 Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamide; 3,4,5-Trichlor-2,6-pyri-
 dindicarbonitril; Actinovate; cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol; Mefluy
 20 1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat; Monokaliumcarbonat; N-(6-
 Methoxy-3-pyridinyl)-cyclopropanocarboxamid; N-Butyl-8-(1,1-dimethylethyl)-1-oxaspiro[4.5]de-
 can-3-amin; Natriumtetrathiocarbonat; sowie Kupfersalze und -zubereitungen, wie Bordeaux mix-
 ture; Kupferhydroxid; Kupfernaphthenat; Kupferoxychlorid; Kupfersulfat; Cufraneb; Kupferoxid;
 Mancopper; Oxine-copper.

25

Bakterizide:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Oethilnon,
 Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere
 Kupfer-Zubereitungen.

30

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Abamectin, ABG-9008, Acephate, Acequinocyl, Acetamiprid, Acetoprole, Acrinathrin, AKD-1022,
 AKD-3059, AKD-3088, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Allethrin, Allethrin 1R-isomere, Alpha-
 Cypermethrin (Alphamethrin), Amidoflumet, Aminocarb, Amitiaz, Avenmectin, AZ-60541, Aza-
 35 dirachtin, Azamethiphos, Azinphos-methyl, Azinphos-ethyl, Azocyclotin, Bacillus popilliae, Bacillus
 sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Bacillus thuringiensis strain BG-2348, Bacillus

36
37

- thuringiensis strain GC-91, *Bacillus thuringiensis* strain NCTC-11821, Baculoviren, *Beauveria bassiana*, *Beauveria tenella*, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Beta-Cyfluthrin, Beta-Cypermethrin, Bifenazate, Bifenthrin, Binapacryl, Bioallethrin, Bioallethrin-S-cyclopentyl-isomer, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bioresmethrin, Bistrifluron, BPMC, Brofenprox, Bromophos-ethyl, Bromopropylate, Bromfenvinfos (-methyl), BTG-504, BTG-505, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Butylpyridaben, Cadusafos, Camphechlor, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, CGA-50439, Chinomethionat, Chlordane, Chlordimeform, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chloromephos, Chlorobenzilate, Chloropicrin, Chlorproxyfen, Chlorpyrifos-methyl, Chlorpyrifos (-ethyl),
- 10 Chlovaporthrin, Chromafenozide, Cis-Cypermethrin, Cis-Resmethrin, Cis-Permethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidin, Clothiazoben, Codlemone, Coumaphos, Cyanofenphos, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, *Cydia pomonella*, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyphenothrin (1R-trans-isomer), Cyromazine, DDT, Deltamethrin, Demeton-S-methyl, Demeton-S-methylsulphos, Diafenthiuron, Dialifos, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicofol,
- 15 Dicrotophos, Dicyclanil, Diflubenzuron, Dimethoate, Dimethylvinphos, Dinobuton, Dinocap, Dinotefuran, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn, DOWGO-439, Eflusilanate, Ema-mectin, Ema-mectin-benzoate, Emperthrin (1R-isomer), Endosulfan, *Entomophora* spp., EPN, Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethiprole, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrinfos, Famphur, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenfluthrin, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb,
- 20 Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fensulfothion, Fenthion, Fentrifamil, Feivalerate, Fipronil, Floricamid, Fluacrypyrim, Fluazuron, Flubenzimine, Flubrocylthrin, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenecim, Flufenoxuron, Flufenprox, Flumethrin, Flupyrazofos, Flutenzin (Flutrazine), Fluvalinate, Fonofos, Formetanate, Formothion, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox (Fluproxyfen), Furathiocarb, Gamma-HCH, Gossypure, Grandlure,
- 25 Granuloseviren, Halfenprox, Halofenozide, HCH, HCN-801, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydramethylnone, Hydroprene, IKA-2002, Imidacloprid, Imiprothrin, Indoxacarb, Iodofenphos, Iprobenfos, Isazofos, Isafenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivermectin, Japonilure, Kadehrin, Kempolyederviren, Kinoprene, Lambda-Cyhalothrin, Lindane, Lufenuron, Malathion, Mecarbam, Mesulfenfos, Metaldehyd, Metam-sodium, Methacrifos, Methamidophos, Metharhizium anisopliae,
- 30 Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Methoprene, Methoxychlor, Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Milbemycin, MKI-245, MON-45700, Monocrotophos, Moxidectin, MTI-800, Naled, NC-104, NC-170, NC-184, NC-194, NC-196, Niclosamide, Nicotine, Nitenpyram, Nithiazine, NNI-0001, NNI-0101, NNI-0250, NNI-9768, Novahuron, Noviflumuron, OK-5101, OK-5201, OK-9601, OK-9602, OK-9701, OK-9802,
- 35 Omethoate, Oxamyl, Oxydemeton-methyl, *Paeecilomyces fumosoroseus*, Parathion-methyl, Parathion (-ethyl), Permethrin (cis-, trans-), Petroleum, PH-6045, Phenothrin (1R-trans isomer), Phenothoate,

- Phorate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phosphocarb, Phoxim, Piperonyl butoxide, Pirimicarb, Pirimiphos-methyl, Pirimiphos-ethyl, Prallethrin, Profenofos, Promecarb, Propaphos, Propargite, Propetamphos, Propoxur, Prothiofos, Prothoste, Protrifenbuta, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridalyl, Pyridaphenthion, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen,
- 5 Quinalphos, Reamethrin, RH-5849, Ribavirin, RU-12457, RU-15525, S-421, S-1833, Salithion, Sebufos, SI-0009, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Spiromesifen, Sulfuramid, Sulfotep, Sulprofos, SZI-121, Tau-Fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimfos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temiviphos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetradijon, Tetramethrin, Tetramethrin (1R-isomer), Tetrasul, Theta-Cypermethrin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiapronil,
- 10 Thistripfos, Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thiometon, Thiosultap-sodium, Thuringiensin, Tolfenpyrad, Tralocythrin, Tralomethrin, Transfluthrin, Triarathene, Triazamata, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidiae, Trichlorfon, Triflunuron, Trimethacarb, Vamidothion, Vanilprole, Verbutin, Verticillium lecanii, WL-108477, WL-40027, YI-5201, YI-5301, YI-5302, XMC, Xylcarb, ZA-3274, Zeta-Cypermethrin, Zolaprofos, ZXI-8901, die Verbindung 3-Methyl-
- 15 phenyl-propylcarbammat (Tsumacide Z), die Verbindung 3-(5-Chlor-3-pyridinyl)-8-(2,2,2-trifluor-ethyl)-8-azabicyclo[3.2.1]octan-3-carbonitril (CAS-Reg.-Nr. 185982-80-3) und das entsprechende 3-endo-Isomere (CAS-Reg.-Nr. 185984-60-5) (vgl. WO-96/37494, WO-98/25923), sowie Präparate, welche insektizid wirksame Pflanzenextrakte, Nematoden, Pilze oder Viren enthalten.
- 20 Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren, Safener bzw. Semiochemicals ist möglich.

- Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) auch sehr gute antimykotische Wirkungen auf. Sie besitzen ein sehr breites antimykotisches Wirkungsspektrum,
- 25 insbesondere gegen Dermatophyten und Sprosspilze, Schimmel und diphasische Pilze (z.B. gegen Candida-Spezies wie *Candida albicans*, *Candida glabrata*) sowie Epidermophyton floccosum, Aspergillus-Spezies wie *Aspergillus niger* und *Aspergillus fumigatus*, Trichophyton-Spezies wie *Trichophyton mentagrophytes*, Microsporon-Spezies wie *Microsporon canis* und *andouinii*. Die Aufzählung dieser Pilze stellt keinesfalls eine Beschränkung des erfassbaren mykotischen Spektrums
- 30 dar, sondern hat nur erläuternden Charakter.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher

35 Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschütten, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren aus-

37
38

zubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe als Fungizide können die Aufwandmengen je nach Applikationsart innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Bei der Behandlung von Pflanzenteilen liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 10 und 1.000 g/ha. Bei der Saatgutbehandlung liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,001 und 50 g pro Kilogramm Saatgut, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 g pro Kilogramm Saatgut. Bei der Behandlung des Bodens liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 1 und 5.000 g/ha.

Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetically Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff „Teile“ bzw. „Teile von Pflanzen“ oder „Pflanzenteile“ wurde oben erläutert.

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen Eigenschaften („Traits“), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Rassen, Bio- und Genotypen sein.

Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive („synergistische“) Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu

erwartenden Effekte hinausgehen.

Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhalten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften („Traits“) verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften („Traits“) werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten, Spinnentiere, Nematoden und Schnecken durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus *Bacillus Thuringiensis* (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c, Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden „Bt Pflanzen“). Als Eigenschaften („Traits“) werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften („Traits“) werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, z.B. Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. „PAT“-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften („Traits“) verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für „Bt Pflanzen“ seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nuooton® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben

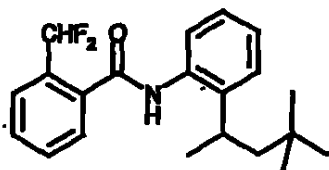
werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften („Traits“).

5

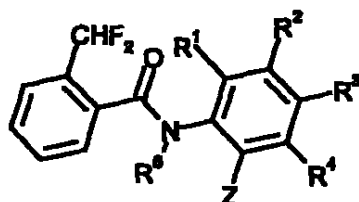
Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im

10 vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den folgenden Beispielen hervor.

HerstellungsbeispieleBeispiel 1

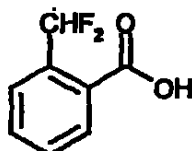
- 5 150 mg (0,87 mmol) 2-Difluormethyl-benzoesäure, 139 mg (0,73 mmol) 2-(1,3,3-Trimethyl-butyl)-phenylamin, 188 mg (1,45 mmol) N,N-Diisopropylethylamin und 508 mg (1,09 mmol) Bromatripyrrolidinophosphonium-hexafluorophosphat wurden in 8 ml Acetonitril 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde mit 10 ml Essigsäureethylester/Wasser 1:1 versetzt, die organische Phase abgetrennt und mit 10 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung und anschließend mit 10 ml
- 10 Wasser gewaschen. Abtrennen, Einengen und Trocknen der organischen Phase lieferte 810 mg Rohprodukt. Nach säulenchromatographischer Reinigung über Kieselgel 60 mit Petrolether/Essigsäureethylester-Gemisch 10:1 bis Essigsäureethylester wurden 250 mg (97,9 % der Theorie) an 2-Difluormethyl-N-[2-(1,3,3-trimethyl-butyl)-phenyl]-benzamid [$\log P$ (pH 2,3) = 4,38] erhalten.
- 15 Analog Beispiel 1, sowie entsprechend den Angaben in der allgemeinen Beschreibung der erfindungsgemäßen Herstellverfahren (a) bis (i) wurden auch die in der nachstehenden Tabelle 1 genannten Verbindungen der Formel (I) erhalten:

Tabelle 1

(I)

20

Nr.	Z	R ⁵	R ⁴	R ³	R ²	R ¹	logP
1	1,3,3-Trimethylbutyl	H	H	H	H	H	4.38
2	4-Chlor-3-fluorphenyl	H	H	H	H	H	3.67
3	3,4-Dichlorphenyl	H	H	H	H	H	3.96
4	4-Chlor-2-methylphenyl	H	H	H	H	H	4.06
5	1,3-Dimethylbutyl	H	H	H	H	H	4.11
6	4-propoxyiminomethylphenyl	H	H	H	H	H	4.27
7	4-isopropoxyiminomethylphenyl	H	H	H	H	H	4.24
8	3-Chlor-4-trifluormethylphenyl	H	H	H	H	H	3.85

29
40Herstellung der Ausgangsstoffe der Formel (II)Beispiel (II-1)

(II-1)

Schritt 1:

Zu einer Lösung von 45,0 g (343 mmol) 2-Formyl-benzonitril in 500 mL Dichlormethan wurde unter Rühren eine Lösung von 47,6 mL of DAST ([Diäthylamino]sulfur trifluorid) in 50 mL Dichlormethan innerhalb von 2 Stunden bei Raumtemperatur getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 Stunden durchgeführt.

- 10 Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand chromatographiert. Man erhielt 29,3 g (56 % der Theorie) an 2-Difluormethyl-benzonitril als gelbes Öl (Massenspektrometrie: $[M+1] = 154$).

Schritt 2:

- 15 Eine Lösung von 29,0 g (189 mmol) 2-Difluormethyl-benzonitril in 700 mL 4%iger Natronlauge wurde 6 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, auf Eis gegossen und mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Der Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet. Man erhielt 19,3 g (58 % der Theorie) an 2-Difluormethyl-benzoesäure in Form eines weißen Feststoffes (Massenspektrometrie: $[M+1] = 173$).

20

Die Bestimmung der angegebenen logP-Werte erfolgte gemäß EBC-Directive 79/831 Annex V.A8 durch HPLC (High Performance Liquid Chromatography) an einer Phasenumkehrsäule (C 18). Temperatur: 43°C.

- 25 Eluenten für die Bestimmung im sauren Bereich (pH 2,3): 0,1 % wässrige Phosphorsäure, Acetonitril; linearer Gradient von 10 % Acetonitril bis 90 % Acetonitril.

Die Eichung erfolgte mit unverzweigten Alkan-2-onen (mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen), deren LogP-Werte bekannt sind (Bestimmung der LogP-Werte anhand der Retentionszeiten durch lineare Interpolation zwischen zwei aufeinanderfolgenden Alkanonen).

- 30 Die lambda-max-Werte wurden an Hand der UV-Spektren von 200 nm bis 400 nm in den Maxima der chromatographischen Signale ermittelt.

Anwendungsbeispiele

Beispiel A

5 Botrytis - Test (Bohne) / protektiv

Lösungsmittel : 24,5 Gewichtsteile Aceton

24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid

Emulgator : 1 Gewichtsteil Alkyl-Aryl-Polyglykolether

10

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden auf jedes Blatt 2 kleine mit *Botrytis cinerea* bewachsene Agarstückchen aufgelegt. Die inokulierten Pflanzen werden in einer abgedunkelten Kammer bei ca. 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt.

20 2 Tage nach der Inokulation wird die Größe der Befallsflecken auf den Blättern ausgewertet. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

In diesem Test zeigen z.B. die Verbindungen Nr. 3 und 4 der Herstellungsbeispiele (vgl. Tabelle 1) (

25 bei einer Aufwandmenge von 500 g/ha einen Wirkungsgrad von 95 % oder besser.

3/5
41Beispiel BPuccinia-Test (Weizen) / protaktiv

- 5 Lösungsmittel: 25. Gewichtsteile N,N-Dimethylacetamid
 Emulgator: 0,6 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer Konidien suspension von *Puccinia recondita* besprüht. Die Pflanzen verbleiben 48 Stunden bei 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

 Die Pflanzen werden dann in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 80 % aufgestellt, um die Entwicklung von Rost pusteln zu begünstigen.

20 10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

25 In diesem Test zeigen z.B. die Verbindung Nr. 5 der Herstellungsbeispiele (vgl. Tabelle 1) bei einer Aufwandmenge von 500 g/ha einen Wirkungsgrad von 100 %.

Beispiel C**Sphaerotheca-Test (Gurke) / protektiv**

- 5 Lösungsmittel: 49 Gewichtsteile N, N - Dimethylformamid
 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit
 10 Wasser auf die gewünschte Konzentration.

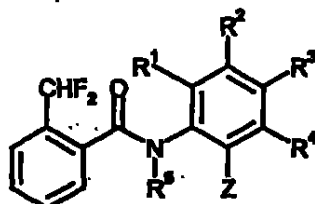
 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit besprüht man junge Gurkenpflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge. 1 Tag nach der Behandlung werden die Pflanzen mit einer Sporensuspension von *Sphaerotheca fuliginea* inokuliert. Anschließend werden
 15 die Pflanzen in einem Gewächshaus bei 70 % relativer Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von 23°C aufgestellt.

 7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein
 20 Befall beobachtet wird.

 In diesem Test zeigen z.B. die Verbindungen Nr. 3 und 5 der Herstellungsbeispiele (vgl. Tabelle 1) bei einer Aufwandmenge von 750 g/ha einen Wirkungsgrad von 100 %, die Verbindung Nr. 4 von
 25 95 %.

Patentansprüche

1. Difluormethylbenzamide der Formel (I)



(I)

in welcher

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, iso-Propyl oder Methylthio stehen,

R^5 für Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_8 -Alkylsulfonyl, C_1 - C_8 -Alkoxy- C_1 - C_8 -alkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl; C_1 - C_8 -Halogenalkyl, C_1 - C_8 -Halogenalkylthio, C_1 - C_8 -Halogenalkylsulfinyl, C_1 - C_8 -Halogenalkylsulfonyl, Halogen- C_1 - C_8 -alkoxy- C_1 - C_8 -alkyl, C_3 - C_8 -Halogenocycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Formyl- C_1 - C_8 -alkyl, $(C_1$ - C_8 -Alkyl)carbonyl- C_1 - C_8 -alkyl, $(C_1$ - C_8 -Alkoxy)carbonyl- C_1 - C_8 -alkyl; $(C_1$ - C_8 -Halogenalkyl)carbonyl- C_1 - C_8 -alkyl, $(C_1$ - C_8 -Halogenalkoxy)carbonyl- C_1 - C_8 -alkyl mit jeweils 1 bis 7 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, $(C_1$ - C_8 -Alkyl)carbonyl- C_1 - C_8 -halogenalkyl, $(C_1$ - C_8 -Alkoxy)carbonyl- C_1 - C_8 -halogenalkyl mit jeweils 1 bis 6 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, $(C_1$ - C_8 -Halogenalkyl)carbonyl- C_1 - C_8 -halogenalkyl, $(C_1$ - C_8 -Halogenalkoxy)carbonyl- C_1 - C_8 -halogenalkyl mit jeweils 1 bis 13 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; $-COR^6$, $-CONR^7R^8$ oder $-CH_2NR^9R^{10}$ steht,

R^6 für Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, C_1 - C_8 -Alkoxy- C_1 - C_8 -alkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl; C_1 - C_8 -Halogenalkyl, C_1 - C_8 -Halogenalkoxy, Halogen- C_1 - C_8 -alkoxy- C_1 - C_8 -alkyl, C_3 - C_8 -Halogenocycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; $-COR^{11}$ steht,

R^7 und R^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy- C_1 - C_8 -alkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl; C_1 - C_8 -Halogenalkyl, Halogen- C_1 - C_8 -alkoxy- C_1 - C_8 -alkyl, C_3 - C_8 -Halogenocycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen stehen,

R^7 und R^8 außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen oder C_1 - C_8 -Alkyl substituierten gesättigten Heterocyclus mit 5 bis 8 Ringatomen bilden, wobei der Heterocyclus 1 oder 2 weitere, nicht benachbarte Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel oder NR^{12} enthalten kann,

R^9 und R^{10} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl; C_1 - C_8 -

Halogenalkyl, C_3-C_8 -Halogenencycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen stehen,

R^9 und R^{10} außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen oder C_1-C_4 -Alkyl substituierten gesättigten Heterocyclus mit 5 bis 8 Ringatomen bilden, wobei der Heterocyclus 1 oder 2 weitere, nicht benachbarte Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel oder NR^{12} enthalten kann,

R^{11} für Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkoxy- C_1-C_4 -alkyl, C_3-C_8 -Cycloalkyl; C_1-C_8 -Halogenalkyl, C_1-C_8 -Halogenalkoxy, Halogen- C_1-C_4 -alkoxy- C_1-C_4 -alkyl, C_3-C_8 -Halogenencycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht,

R^{12} für Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl steht,

Z für Z^1 , Z^2 , Z^3 oder Z^4 steht, worin

Z^1 für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht,

Z^2 für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Cycloalkyl oder Bicycloalkyl steht,

Z^3 für unsubstituiertes C_2-C_{20} -Alkyl oder für einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C_3-C_8 -Cycloalkyl substituiertes C_1-C_{20} -Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C_1-C_4 -Alkyl substituiert sein kann,

Z^4 für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C_3-C_8 -Cycloalkyl substituiertes C_2-C_{20} -Alkynyl oder C_2-C_{20} -Alkynyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C_1-C_4 -Alkyl substituiert sein kann,

oder

R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Fluor stehen und

Z und R^4 gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen gegebenenfalls substituierten 5- oder 6-gliedrigen carbocyclischen oder heterocyclischen Ring bilden.

2. Difluormethylbenzamilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Methyl stehen,

R^5 für Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkylsulfinyl, C_1-C_4 -Alkylsulfonyl, C_1-C_4 -Alkoxy- C_1-C_4 -alkyl, C_3-C_8 -Cycloalkyl; C_1-C_8 -Halogenalkyl, C_1-C_8 -Halogenalkyl-

- thio, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl, Halogen-C₁-C₃-alkoxy-C₁-C₃-alkyl, C₃-C₆-Halogenocycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Formyl-C₁-C₃-alkyl, (C₁-C₃-Alkyl)carbonyl-C₁-C₃-alkyl, (C₁-C₃-Alkoxy)carbonyl-C₁-C₃-alkyl; (C₁-C₃-Halogenalkyl)carbonyl-C₁-C₃-alkyl, (C₁-C₃-Halogenalkoxy)carbonyl-C₁-C₃-alkyl mit jeweils 1 bis 7 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, (C₁-C₃-Alkyl)carbonyl-C₁-C₃-halogenalkyl, (C₁-C₃-Alkoxy)carbonyl-C₁-C₃-halogenalkyl mit jeweils 1 bis 6 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, (C₁-C₃-Halogenalkyl)carbonyl-C₁-C₃-halogenalkyl, (C₁-C₃-Halogenalkoxy)carbonyl-C₁-C₃-halogenalkyl mit jeweils 1 bis 13 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; -COR⁶, -CONR⁷R⁸ oder -CH₂NR⁹R¹⁰ steht,
- 10 R⁶ für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₃-Alkoxy-C₁-C₃-alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl; C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Halogen-C₁-C₃-alkoxy-C₁-C₃-alkyl, C₃-C₆-Halogenocycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; -COR¹¹ steht,
- 15 R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy-C₁-C₃-alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl; C₁-C₆-Halogenalkyl, Halogen-C₁-C₃-alkoxy-C₁-C₃-alkyl, C₃-C₆-Halogenocycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen stehen,
- R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl; C₁-C₆-Halogenalkyl, C₃-C₆-Halogenocycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen stehen,
- 20 R¹¹ für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₃-Alkoxy-C₁-C₃-alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl; C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Halogen-C₁-C₃-alkoxy-C₁-C₃-alkyl, C₃-C₆-Halogenocycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht,
- 25 R¹² für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl steht,
- Z für Z¹, Z², Z³ oder Z⁴ steht, worin
- Z¹ für gegebenenfalls einfach bis fünffach; gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht, wobei die Substituenten aus der Liste W¹ ausgewählt sind,
- 30 W¹ für Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxyl, Carbamoyl, Thio-carbamoyl;
- jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Hydroxyalkyl, Oxoalkyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Dialkoxyalkyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen;
- jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen;
- 35

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

5 jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkenyl-
jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 11 gleichen oder verschiedenen
Halogenatomen;

10 jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl,
Alkylcarbonyloxy, Alkoxy-carbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl,
Arylalkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyloxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen
in den jeweiligen Kohlenwasserstoffketten, Alkenylcarbonyl oder Alkinylcarbonyl,
mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen Kohlenwasserstoffketten;

Cycloalkyl oder Cycloalkyl-
oxy mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen;

15 jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor,
Chlor, Oxo, Methyl, Trifluormethyl oder Ethyl substituiertes, jeweils zweifach ver-
knüpftes Alkyl mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, Oxyalkyl mit 2 oder 3
Kohlenstoffatomen oder Dioxyalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen;

oder eine Gruppierung $-C(Q^1)=N-Q^2$ steht, worin

20 Q^1 für Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogen-
alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen
Halogenatomen oder Cycloalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht und

25 Q^2 für Hydroxy, Amino, Methylamino, Phenyl, Benzyl oder für jeweils ge-
gebenenfalls durch Halogen, Cyano, Hydroxy, Alkoxy, Alkylthio, Alkyl-
amino, Dialkylamino oder Phenyl substituiertes Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis
4 Kohlenstoffatomen, oder für Alkenyloxy oder Alkinyloxy mit jeweils 2 bis
4 Kohlenstoffatomen steht,

30 sowie für jeweils gegebenenfalls im Ringteil einfach bis dreifach durch Halogen,
und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoff-
atomen substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Benzoyl, Benzoyl-
ethenyl, Cinnamoyl, Heterocyclyl oder Phenylalkyl, Phenylalkyloxy, Phenylalkylthio, oder
Heterocyclylalkyl, mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen
Alkylteilen, steht,

Z^2 für gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch C_1 - C_6 -Alkyl
substituiertes Cycloalkyl oder Bicycloalkyl mit jeweils 3 bis 10 Kohlenstoffatomen
steht,

35 Z^3 für unsubstituiertes C_7 - C_{20} -Alkyl oder für einfach oder mehrfach, gleich oder
verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod und/oder C_3 - C_6 -Cycloalkyl substituiertes

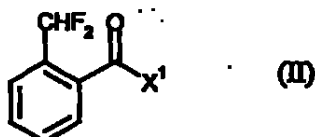
C_1 - C_{20} -Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C_1 - C_4 -Alkyl und/oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl substituiert sein kann, steht,

Z^1 für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod und/oder C_2 - C_6 -Cycloalkyl substituiertes C_2 - C_{20} -Alkenyl oder C_2 - C_{20} -Alkinyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C_1 - C_4 -Alkyl und/oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl substituiert sein kann, steht,

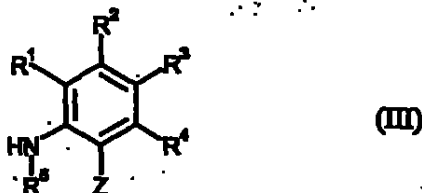
Z und R^4 auch gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden substituierten 5- oder 6-gliedrigen carbocyclischen oder heterocyclischen Ring stehen.

3. Verfahren zum Herstellen der Difluormethylbenzanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) Difluormethylbenzoyl-Derivate der Formel (II)



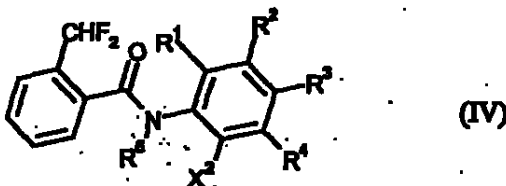
in welcher X^1 für Chlor oder Hydroxy steht, mit Anilin-Derivaten der Formel (III)



in welcher

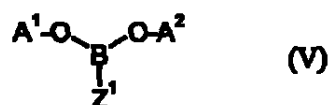
R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kondensationsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt, oder

b) Halogen-difluormethylbenzanilide der Formel (IV)



in welcher

R^1, R^2, R^3, R^4 und R^5 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,
 X^2 für Chlor, Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonat steht,
 mit Boronsäure-Derivaten der Formel (V)

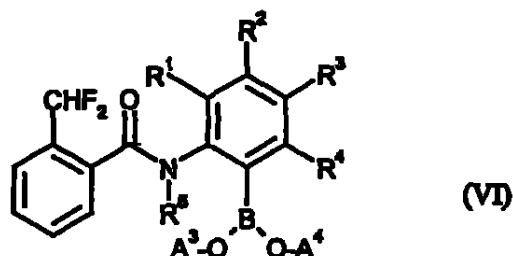


in welcher

Z^1 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und

A^1 und A^2 jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen stehen,
 in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebinde-
 mittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt, oder

c) Difluormethylbenzamid-Boronsäure-Derivate der Formel (VI)



in welcher

R^1, R^2, R^3, R^4 und R^5 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

A^3 und A^4 jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen stehen,

mit Phenyl-Derivaten der Formel (VII)



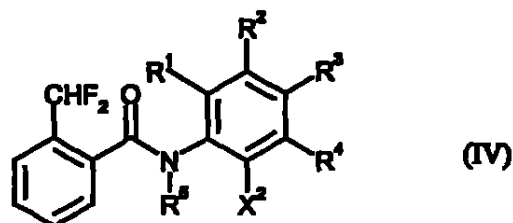
in welcher

Z^1 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen hat und

X^3 für Chlor, Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonat steht,

in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebinde-
 mittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt, oder

d) Halogen-difluormethylbenzamide der Formel (IV)



in welcher

R^1, R^2, R^3, R^4 und R^5 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

24
45

X^2 für Chlor, Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonat steht,
mit Phenyl-Derivaten der Formel (VII)



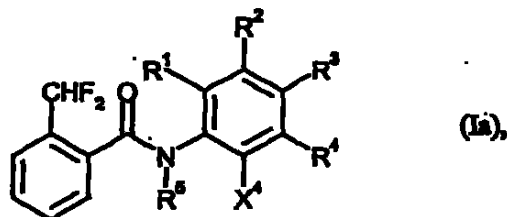
in welcher

Z^1 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen hat und

X^3 für Chlor, Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonat steht,

in Gegenwart eines Palladium- oder Nickel-Katalysators und in Gegenwart von
4,4',4'',5,5',5''-Octamethyl-2,2'-bis-1,3,2-dioxaborolan, gegebenenfalls in Gegen-
wart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungs-
mittels umgesetzt, oder

e) Difluormethylbenzanilide der Formel (Ia)



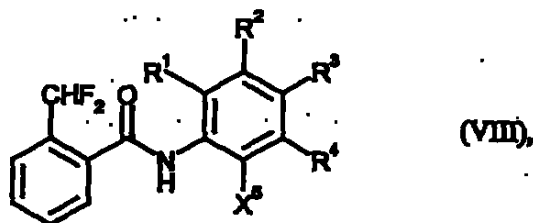
in welcher

R^1, R^2, R^3, R^4 und R^5 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben

X^4 für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden
durch Halogen und/oder C_3-C_6 -Cycloalkyl substituiertes C_2-C_{20} -Alkenyl
oder C_2-C_{20} -Alkinyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenen-
falls durch Halogen und/oder C_1-C_4 -Alkyl substituiert sein kann,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in
Gegenwart eines Katalysators hydriert, oder

f) Hydroxyalkyl-difluormethylbenzanilide der Formel (VIII)



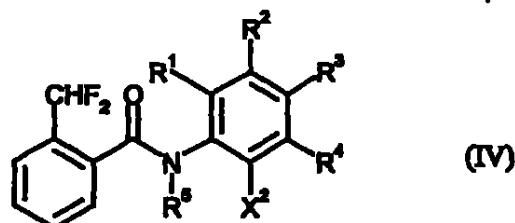
in welcher

R^1, R^2, R^3, R^4 und R^5 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

X^5 für gegebenenfalls zusätzlich einfach oder mehrfach, gleich oder ver-
schieden durch Halogen und/oder C_3-C_6 -Cycloalkyl substituiertes C_2-C_{20} -

Hydroxyalkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure dehydratisiert, oder

g) Halogen-difluormethylbenzamide der Formel (IV)



in welcher

R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

X² für Chlor, Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonat steht,

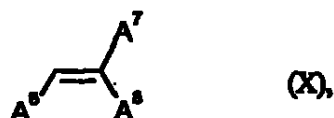
mit einem Alkin der Formel (IX)



in welcher

A⁵ für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₂-C₁₁-Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann,

oder einem Alken der Formel (X)

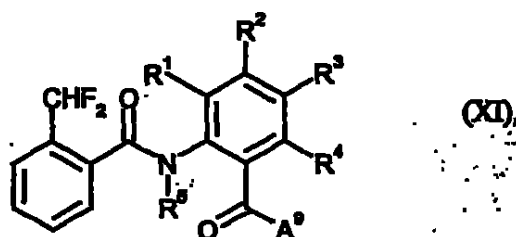


in welcher

A⁶, A⁷ und A⁸ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes Alkyl stehen, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome des offenkettigen Molekülteils die Zahl 20 nicht übersteigt,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und in Gegenwart eines oder mehrerer Katalysatoren umgesetzt, oder

h) Ketone der Formel (XI)

25
46

in welcher

R^1, R^2, R^3, R^4 und R^5 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

A^9 für Wasserstoff oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C_1-C_6 -Cycloalkyl substituiertes C_1-C_{18} -Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1-C_4 -Alkyl substituiert sein kann,

mit einer Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (XII)



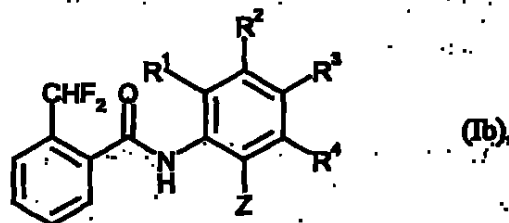
in welcher

A^{10} für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C_1-C_6 -Cycloalkyl substituiertes C_1-C_{18} -Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1-C_4 -Alkyl substituiert sein kann,

P_X für eine Gruppierung $-P^+(C_6H_5)_3$, Cl^- , $-P^+(C_6H_5)_3$, Br^- , $-P^+(C_6H_5)_3$, I^- , $-P(=O)(OCH_3)_3$ oder $-P(=O)(OC_2H_5)_3$ steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt, oder

i) Diffuormethylbenzamide der Formel (Ib)



in welcher

R^1, R^2, R^3, R^4 und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben

mit einem Halogenid der Formel (XIII)



in welcher

R^{5-1} für C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_6 -Alkylsulfinyl, C_1-C_6 -Alkylsulfonyl, C_1-C_6 -Alkoxy- C_1-C_4 -alkyl, C_1-C_6 -Cycloalkyl, C_1-C_6 -Halogenalkyl, C_1-C_4 -Halogenalkylthio, C_1-C_4 -Halogenalkylsulfinyl, C_1-C_4 -Halogenalkylsulfonyl, Halogen- C_1 -

5 C_1 -alkoxy- C_1 - C_8 -alkyl, C_2 - C_8 -Halogencycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Formyl- C_1 - C_3 -alkyl, (C_1 - C_3 -Alkyl)carbonyl- C_1 - C_3 -alkyl, (C_1 - C_3 -Alkoxy)carbonyl- C_1 - C_3 -alkyl; (C_1 - C_3 -Halogenalkyl)-carbonyl- C_1 - C_3 -alkyl, (C_1 - C_3 -Halogenalkoxy)carbonyl- C_1 - C_3 -alkyl mit jeweils 1 bis 7 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, (C_1 - C_3 -Alkyl)carbonyl- C_1 - C_3 -halogenalkyl, (C_1 - C_3 -Alkoxy)carbonyl- C_1 - C_3 -halogenalkyl mit jeweils 1 bis 6 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, (C_1 - C_3 -Halogenalkyl)-carbonyl- C_1 - C_3 -halogenalkyl, (C_1 - C_3 -Halogenalkoxy)carbonyl- C_1 - C_3 -halogenalkyl mit jeweils 1 bis 13 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; -COR⁶,
10 -CONR⁷R⁸ oder -CH₂NR⁹R¹⁰ steht,

R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ und R¹⁰ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

X⁶ für Chlor, Brom oder Iod steht,

in Gegenwart einer Base und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

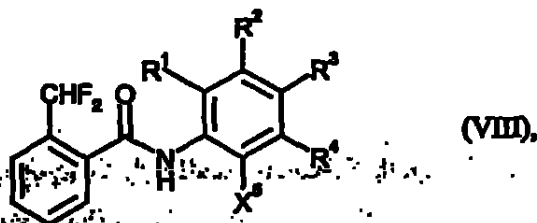
15 4. Mittel zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Difluormethylbenzanilid der Formel (I) gemäß Anspruch 1 neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen.

20 5. Verwendung von Difluormethylbenzaniliden der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen.

6. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man Difluormethylbenzanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf die Mikroorganismen und/oder deren Lebensraum ausbringt.

25 7. Verfahren zur Herstellung von Mitteln zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man Difluormethylbenzanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

30 8. Hydroxyalkyl-difluormethylbenzanilide der Formel (VIII)

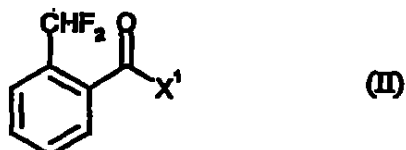


in welcher

R^1, R^2, R^3, R^4 und R^5 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

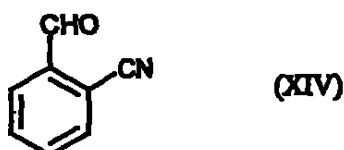
X^5 für gegebenenfalls zusätzlich einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C_3 - C_6 -Cycloalkyl substituiertes C_1 - C_{20} -Hydroxyalkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein kann.

9. Difluormethylbenzoyl-Derivate der Formel (II)



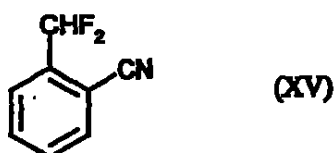
in welcher X^1 für Chlor oder Hydroxy steht.

10. Verfahren zum Herstellen von Difluormethylbenzoyl-Derivaten der Formel (II) gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man 2-Formyl-benzonitril der Formel (XIV)



in einem ersten Schritt mit (Diethylamino)schwefeltrifluorid in Gegenwart eines Verdünnungsmittels fluoriert,

und das so erhaltene 2-Difluormethyl-benzonitril der Formel (XV)



in einem zweiten Schritt mit einer Base umgesetzt

und diese Säure in einem dritten Schritt gegebenenfalls mit einem Chlorierungsmittel in Gegenwart eines Verdünnungsmittels zum entsprechenden Säurechlorid umgesetzt.

- 1 -

**DIFLUÓRMETILBENZOANILIDAS Y SU EMPLEO PARA LA LUCHA
CONTRA LOS MICROORGANISMOS, ASÍ COMO PRODUCTOS
INTERMEDIOS Y SU OBTENCIÓN**

Campo de la invención

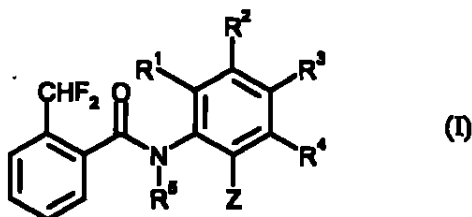
5 La presente invención se refiere a nuevas difluórmetilbenzoanilidas, a varios procedimientos para su obtención y a su empleo para la lucha contra los microorganismos indeseados.

Antecedentes de la invención

Se sabe ya, que un gran número de carboxanilidas tienen propiedades fungicidas
10 (véanse, por ejemplo, las publicaciones EP-A 0 545 099, JP-A 2001-302605, JP-A 8-176112). De este modo, se conocen por la publicación EP-A 0 554 099, la *N*-(4'-flúor-1,1'-bifenil-2-il)-2-(trifluórmetil)benzamida y la *N*-[2-sec-.butilfenil)-2-(trifluórmetil)benzamida. La actividad de estos productos es buena, sin embargo, deja mucho que desear en algunos casos, por ejemplo con ocasión de cantidades de
15 aplicación bajas. Hasta el presente no se han dado a conocer las difluórmetilbenzoanilidas.

Descripción detallada de la invención

Se han encontrado ahora nuevas difluórmetilbenzoanilidas de la fórmula (I)



20 en la que

R^1, R^2, R^3 y R^4 significan, independientemente entre sí, hidrógeno, flúor, cloro, metilo, iso-propilo o metiltio,

R^5 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alquilsulfinilo con 1 a 6

- 2 -

- átomos de carbono, alquilsulfonilo con 1 a 6 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono; halógenoalquilo con 1 a 6 átomos de carbono, halógenoalquiltio con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilsulfinilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógeno-alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenocicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo, formil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (alquilo con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono; (halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (halógenoalcoxi con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 7 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo, (alquilo con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 6 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo, (halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (halógenoalcoxi con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 13 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo; $-\text{COR}^6$, $-\text{CONR}^7\text{R}^8$ o $-\text{CH}_2\text{NR}^9\text{R}^{10}$,
R⁶ significa alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 2 átomos de carbono-alquilo con 1 a 2 átomos de carbono, halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono, con 1 hasta 7 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo,
25 R⁶ significa hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de

24
30

- 3 -

carbono, cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono; halógenoalquilo con 1 a 6 átomos de carbono, halógenoalcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, halógeno-alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenocicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo, -COR¹¹,

R⁷ y R⁸ significan, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono; halógenoalquilo con 1 a 8 átomos de carbono, halógeno-alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenocicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo,

R⁷ y R⁸ forman, además, junto con el átomo de nitrógeno, con el que están enlazados, un heterociclo, saturado, con 5 hasta 8 átomos en el anillo, substituido, en caso dado, una o varias veces de forma igual o de formas diferentes por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, pudiendo contener el heterociclo 1 o 2 heteroátomos más, no contiguos de la serie formada por oxígeno, por azufre o por NR¹²,

R⁹ y R¹⁰ significan, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono; halógenoalquilo con 1 a 8 átomos de carbono, halógenocicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo,

R⁹ y R¹⁰ forman, además, junto con el átomo de nitrógeno, con el que están enlazados, un heterociclo, saturado, con 5 hasta 8 átomos en el anillo, substituido, en caso dado, una o varias veces de forma igual o de formas diferentes por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, pudiendo contener el heterociclo 1 o 2 heteroátomos más, no contiguos de la serie formada por oxígeno,

por azufre o por NR¹²,

- R¹¹ significa hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono; halógenoalquilo con 1 a 6 átomos de carbono, halógenoalcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, halógeno-alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenocicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo,
- R¹² significa hidrógeno o alquilo con 1 a 6 átomos de carbono,
- 10 Z significa Z¹, Z², Z³ o Z⁴, donde
- Z¹ significa fenilo sustituido, en caso dado, de una hasta cinco veces, de forma igual o de formas diferentes,
- Z² significa cicloalquilo o bicicloalquilo sustituidos, en caso dado, una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes,
- 15 Z³ significa alquilo con 2 a 20 átomos de carbono no sustituido o significa alquilo con 1 a 20 átomos de carbono sustituido una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar sustituida la parte cicloalquilo, por su parte, en caso dado, una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes por halógeno y/o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,
- 20 Z⁴ significa alquenilo con 2 a 20 átomos de carbono o alquinilo con 2 a 20 átomos de carbono sustituidos respectivamente, en caso dado, una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno, por hidroxí y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar sustituida la parte cicloalquilo, por su lado,
- 25 en caso dado, una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno y/o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

87
52

o

R^1 , R^2 y R^3 significan, independientemente entre sí, hidrógeno, flúor o cloro y Z y R^4 forman, junto con los átomos de carbono, con los que están enlazados, un anillo carbocíclico o heterocíclico, con 5 o 6 miembros, substituido en caso dado.

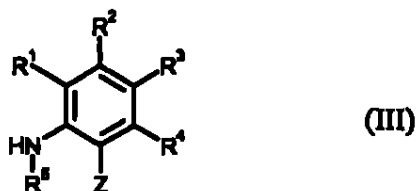
5 Además, se ha encontrado que se obtienen las difluormetilbenzoanilidas de la fórmula (I), si

a) se hacen reaccionar derivados de difluormetilbenzoilo de la fórmula (II)



en la que

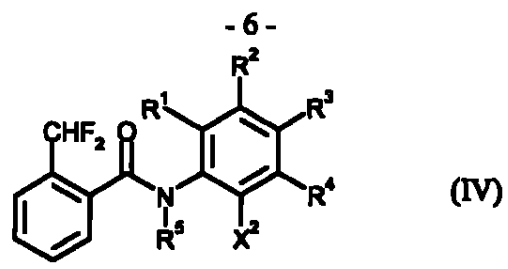
10 X^1 significa cloro o hidroxilo,
con derivados de anilina de la fórmula (III)



en la que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y Z tienen los significados anteriormente indicados,
en caso dado en presencia de un catalizador, en caso dado en presencia de de un
15 agente de condensación, en caso dado en presencia de de un agente aceptor de
ácido y en caso dado en presencia de de un diluyente,

o

b) se hacen reaccionar halógeno-difluormetilbenzoanilidas de la fórmula (IV)

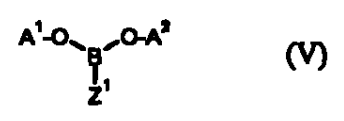


en la que

R^1, R^2, R^3, R^4 y R^5 tienen los significados anteriormente indicados, y

X^2 significa cloro, bromo, yodo o sulfonato de trifluorometilo,

5 con derivados del ácido borónico de la fórmula (V)



en la que

Z^1 tiene el significado anteriormente indicado y

A^1 y A^2 significan respectivamente hidrógeno o en conjunto significan

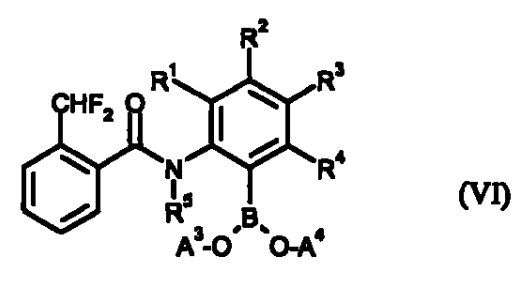
10 tetrametiletileno,

en presencia de un catalizador, en caso dado en presencia de de un agente aceptor de ácido y en caso dado en presencia de de un diluyente,

o

c) se hacen reaccionar derivados de la difluorometilbenzamida del ácido borónico de la

15 fórmula (VI)



en la que

R^1, R^2, R^3, R^4 y R^5 tienen los significados anteriormente indicados, y

A^3 y A^4 significan, respectivamente hidrógeno o en conjunto significan tetrametiletileno,

con derivados de fenilo de la fórmula (VII)



5 en la que

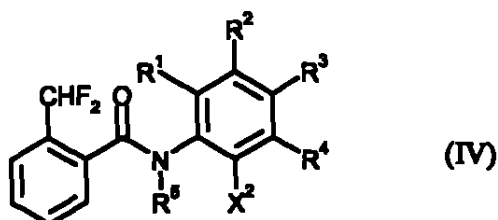
Z^1 tiene el significado anteriormente indicado y

X^3 significa cloro, bromo, yodo o sulfonato de trifluórmethyl,

en presencia de un catalizador, en caso dado en presencia de un agente aceptor de ácido y en caso dado en presencia de un diluyente,

10 o

d) se hacen reaccionar halógeno-difluórmethylbenzoanilidas de la fórmula (IV)

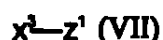


en la que

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 tienen los significados anteriormente indicados, y

15 X^2 significa cloro, bromo, yodo o sulfonato de trifluórmethyl,

con derivados de fenilo de la fórmula (VII)



en la que

Z^1 tiene el significado anteriormente indicado y

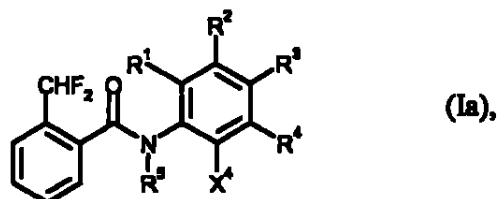
20 X^3 significa cloro, bromo, yodo o sulfonato de trifluórmethyl,

en presencia de un catalizador de paladio o de níquel y en presencia de 4,4,4',4',5,5,5',5'-octametil-2,2'-bis-1,3,2-dioxaborolano, en caso dado en presencia de un agente aceptor de ácido y en caso dado en presencia de un diluyente,

57/55

o

e) se hidrogenan difluormetilbenzoanilidas de la fórmula (Ia)



en la que

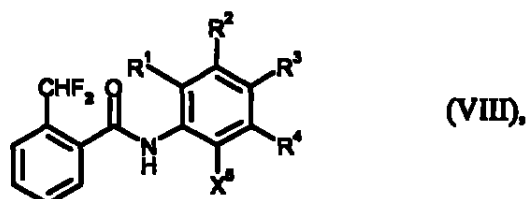
5 R^1, R^2, R^3, R^4 y R^5 tienen los significados anteriormente indicados y

X^4 significa alquenilo con 2 a 20 átomos de carbono o alquinilo con 2 a 20 átomos de carbono substituidos respectivamente, en caso dado, una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la
10 parte cicloalquilo, por su lado, en caso dado por halógeno y/o por C_1 - C_4 -alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

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

o

15 f) se deshidratan hidroxialquil-difluormetilbenzoanilidas de la fórmula (VIII)

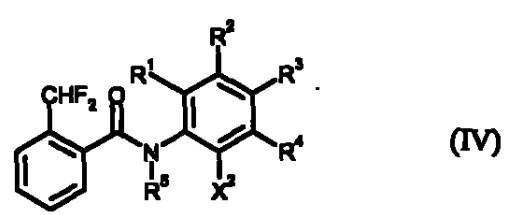


en la que

R^1, R^2, R^3, R^4 y R^5 tienen los significados anteriormente indicados y

X^5 significa hidroxialquilo con 2 a 20 átomos de carbono, substituido,
20 adicionalmente, una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes,

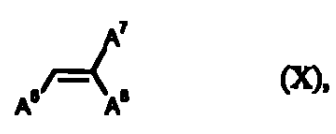
por halógeno y/o por C₃-C₆-cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono,
pudiendo estar substituida la parte cicloalquilo, por su lado, en caso dado
por halógeno y/o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,
en caso dado en presencia de de un diluyente y en caso dado en presencia de un
5 ácido,
o
g) se hacen reaccionar halógeno-difluormetilbenzoanilidas de la fórmula (IV)



en la que
10 R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ tienen los significados anteriormente indicados, y
X² significa cloro, bromo, yodo o sulfonato de trifluormetilo,
con un alquino de la fórmula (IX)



en la que
15 A⁵ significa alquilo con 2 a 18 átomos de carbono, substituido, en caso dado,
una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno y/o
por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la
parte cicloalquilo, por su lado, en caso dado por halógeno y/o por alquilo
con 1 a 4 átomos de carbono,
20 o con un alqueno de la fórmula (X)



en la que

48
57

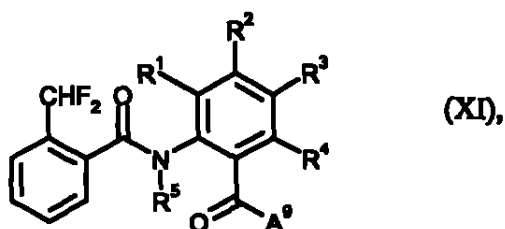
- 10 -

A^6, A^7 y A^8 significan, independientemente entre sí hidrógeno o alquilo substituido en caso dado una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte cicloalquilo, por su lado, en caso dado por halógeno y/o por C_1-C_4 -alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y sin que sobrepase de 20 el número total de átomos de carbono de la parte de la molécula de cadena abierta,

en caso dado en presencia de de un diluyente, en caso dado en presencia de de un agente aceptor de ácido y en presencia de uno o de varios catalizadores,

10 o

h) se hacen reaccionar cetonas de la fórmula (XI)



en la que

R^1, R^2, R^3, R^4 y R^5 tienen los significados anteriormente indicados y

15

A^9 significa hidrógeno o alquilo con 1 a 18 átomos de carbono substituido en caso dado una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte cicloalquilo, por su lado, en caso dado por halógeno y/o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

20

con un compuesto del fósforo de la fórmula general (XII)



en la que

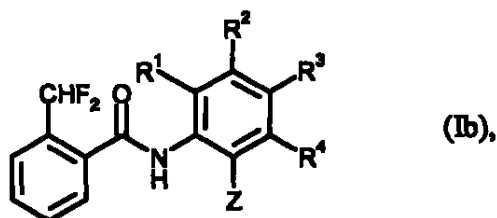
A^{10} significa alquilo con 1 a 18 átomos de carbono substituido, en caso dado,

una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte cicloalquilo, por sui lado, en caso dado por halógeno y/o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

5 Px significa un agrupamiento $-P^+(C_6H_5)_3 Cl^-$, $-P^+(C_6H_5)_3 Br^-$, $-P^+(C_6H_5)_3 I^-$, $-P(=O)(OCH_3)_3$ o $-P(=O)(OC_2H_5)_3$, en caso dado en presencia de de un diluyente,

o

i) se hacen reaccionar difluormetilbenzoanilidas de la fórmula (Ib)



10

en la que

R^1, R^2, R^3, R^4 y Z tienen los significados anteriormente indicados con un halogenuro de la fórmula (XIII)



15

en la que

R^{5-1} significa alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alquilsulfinilo con 1 a 6 átomos de carbono, alquilsulfonilo con 1 a 6 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono; halógenoalquilo con 1 a 6 átomos de carbono, halógenoalquiltio con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilsulfinilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógeno-alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenocicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono con,

20

- 12 -

respectivamente, 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo, formil-
alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (alquilo con 1 a 3 átomos de
carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (alcoxi con 1 a 3
átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono;
5 (halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3
átomos de carbono, (halógenoalcoxi con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-
alquilo con 1 a 3 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 7 átomos
de flúor, de cloro y/o de bromo, (alquilo con 1 a 3 átomos de
carbono)carbonil-halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (alcoxi con
10 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de
carbono con, respectivamente, 1 hasta 6 átomos de flúor, de cloro y/o de
bromo, (halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-
halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (halógenoalcoxi con 1 a 3
átomos de carbono)carbonil-halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono
15 con, respectivamente, 1 hasta 13 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo; -
 COR^6 , $-\text{CONR}^7\text{R}^8$ o $-\text{CH}_2\text{NR}^9\text{R}^{10}$,

R^6 , R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} tienen los significados anteriormente indicados y

X^6 significa cloro, bromo o yodo,

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

20 Finalmente, se ha encontrado, que las nuevas difluormetilbenzoanilidas de la
fórmula (I) tienen propiedades microbicidas muy buenas y que pueden emplearse para la
lucha contra microorganismos indeseados tanto en la protección de las plantas como,
también, en la protección de los materiales.

Sorprendentemente, las difluormetilbenzoanilidas de la fórmula (I), según la
25 invención, presentan una actividad fungicida esencialmente mayor que la de los
productos activos conocidos con anterioridad, similares desde el punto de vista de su

59
60

constitución.

Los compuestos según la invención pueden presentarse, en caso dado, como mezclas de las diversas formas isómeros posibles, especialmente de estereoisómeros, tales como, por ejemplo los isómeros E y Z, treo y eritro, así como de los isómeros
5 ópticos, en caso dado también de tautómeros. Se reivindican tanto los isómeros E como también los isómeros Z, así como también los isómeros treo y eritro, del mismo modo que los isómeros ópticos, mezclas arbitrarias de estos isómeros, así como las posibles formas tautómeros posibles.

Las difluórometilbenzoanilidas, según la invención, están definidas, en general,
10 por medio de la fórmula (I). A continuación se indican las definiciones preferentes de los restos de las fórmulas precedentes y que se indicarán a continuación. Estas definiciones son válidas, de manera equivalente, tanto para los productos finales de la fórmula (I) como para todos los productos intermedios.

R^1, R^2, R^3 y R^4 significan independientemente entre si, preferentemente, hidrógeno,
15 flúor, cloro o metilo.

R^1 significa de forma especialmente preferente hidrógeno o flúor.

R^1 significa de forma muy especialmente preferente hidrógeno.

R^1 significa, también, de forma muy especialmente preferente flúor.

R^2 significa de forma especialmente preferente hidrógeno.

20 R^3 significa de forma especialmente preferente hidrógeno, flúor, cloro o metilo.

R^3 significa de forma muy especialmente preferente hidrógeno.

R^3 significa, también, de forma muy especialmente preferente flúor.

R^4 significa de forma especialmente preferente hidrógeno, metilo o iso-propilo.

R^4 significa de forma muy especialmente preferente hidrógeno.

25 R^4 significa, también, de forma muy especialmente preferente metilo.

R^1, R^2, R^3 y R^4 significan de forma muy especialmente preferente, de manera

61

- 14 -

simultánea, hidrógeno.

- R⁵ significa preferentemente hidrógeno; alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alquilsulfinilo con 1 a 4 átomos de carbono, alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, 5 cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono; halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquiltio con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilsulfinilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógeno-alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, halógenocicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 9 10 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo, formil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (alquilo con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono; (halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (halógenoalcoxi con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo 15 con 1 a 3 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 7 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo, (alquilo con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 6 20 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo, (halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (halógenoalcoxi con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil- halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 13 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo; -COR⁶, -CONR⁷R⁸ o -CH₂NR⁹R¹⁰.
- R⁵ significa de forma especialmente preferente hidrógeno, metilo, etilo, n- o iso- 25 propilo, n-, iso-, sec- o terc.-butilo, pentilo o hexilo, metilsulfinilo, etilsulfinilo, n- o iso-propilsulfinilo, n-, iso-, sec- o terc.-butilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo,

61
62

- 15 -

- n- o iso-propilsulfonilo, n-, iso-, sec- o terc.-butilsulfonilo, metoximetilo, metoxietilo, etoximetilo, etoxietilo, ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, trifluormetilo, triclorometilo, trifluoretilo, difluormetiltio, difluorclorometiltio, trifluormetiltio, trifluormetilsulfinilo, trifluormetilsulfonilo, trifluormetoximetilo, -
- 5 $\text{CH}_2\text{-CHO}$, $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-CHO}$, $\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_3$,
 $\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{CH}_3$, $\text{-CH}_2\text{-CO-CH(CH}_3)_2$, $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-CO-CH}_3$,
 $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{CH}_3$, $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-CO-CH(CH}_3)_2$, $\text{-CH}_2\text{-C(O)OCH}_3$,
 $\text{-CH}_2\text{-C(O)OCH}_2\text{CH}_3$, $\text{-CH}_2\text{-C(O)OCH(CH}_3)_2$, $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-C(O)OCH}_3$,
 $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-C(O)OCH}_2\text{CH}_3$, $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-C(O)OCH(CH}_3)_2$, $\text{-CH}_2\text{-CO-CF}_3$,
10 $\text{-CH}_2\text{-CO-CCl}_3$, $\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{CF}_3$, $\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{CCl}_3$, $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{CF}_3$,
 $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{CCl}_3$, $\text{-CH}_2\text{-C(O)OCH}_2\text{CF}_3$, $\text{-CH}_2\text{-C(O)OCF}_2\text{CF}_3$,
 $\text{-CH}_2\text{-C(O)OCH}_2\text{CCl}_3$, $\text{-CH}_2\text{-C(O)OCCl}_2\text{CCl}_3$, $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-C(O)OCH}_2\text{CF}_3$,
 $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-C(O)OCF}_2\text{CF}_3$, $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-C(O)OCH}_2\text{CCl}_3$, $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-C(O)O-CCl}_2\text{CCl}_3$;
 -COR^6 , $\text{-CONR}^7\text{R}^8$ o $\text{-CH}_2\text{NR}^9\text{R}^{10}$.
- 15 R^5 significa de forma muy especialmente preferente hidrógeno; metilo, metoximetilo,
 $\text{-CH}_2\text{-CHO}$, $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-CHO}$, $\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_3$, $\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{CH}_3$,
 $\text{-CH}_2\text{-CO-CH(CH}_3)_2$ o -COR^6 .
- R^6 significa preferentemente hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alcoxi
con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono-alquilo con 1 a 3
20 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono; halógenoalquilo con
1 a 4 átomos de carbono, halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, halógeno-
alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono,
halógenocicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 9
átomos de flúor, de cloro y/o de bromo, -COR^{11} .
- 25 R^6 significa de forma especialmente preferente hidrógeno, metilo, etilo, n- o iso-
propilo, terc.-butilo, metoxi, etoxi, iso-propoxi, terc.-butoxi, ciclopropilo;

trifluórmétilo, trifluórmétoxi, -COR¹¹.

R⁶ significa de forma muy especialmente preferente significa hidrógeno, -COCH₃,
-CHO, -COCH₂OCH₃, -COCO₂CH₃, -COCO₂CH₂CH₃.

R⁷ y R⁸ significan independientemente entre si preferentemente hidrógeno, alquilo
5 con 1 a 6 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono-alquilo con 1 a 3
átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono; halógenoalquilo con
1 a 4 átomos de carbono, halógeno-alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono-alquilo con
1 a 3 átomos de carbono, halógenocicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono con,
respectivamente, 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo.

10 R⁷ y R⁸ forman, además, junto con el átomo de nitrógeno, con el que están
enlazados, preferentemente un heterociclo con 5 hasta 8 átomos en el anillo,
saturado, substituido, en caso dado de una hasta cuatro veces, de forma igual o de
formas diferentes, por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,
pudiendo contener el heterociclo 1 o 2 heteroátomos más, no contiguos, de la serie
15 formada por oxígeno, por azufre o por NR¹².

R⁷ y R⁸ significan independientemente entre si de forma especialmente preferente
hidrógeno, metilo, etilo, n- o iso-propilo, n-, iso-, sec- o terc.-butilo, metoximetilo,
metoxietilo, etoximetilo, etoxietilo, ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo;
trifluórmétilo, triclorometilo, trifluoretilo, trifluórmétoximetilo.

20 R⁷ y R⁸ forman, además, junto con el átomo de nitrógeno, con el que están
enlazados, de forma especialmente preferente un heterociclo saturado de la serie
formada por morfolina, tiomorfolina o piperazin, substituido, en caso dado de una
hasta cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes, por flúor, por cloro, por
bromo o por metilo, pudiendo estar substituida la piperazina sobre el segundo
25 átomo de nitrógeno por R¹².

R⁹ y R¹⁰ significan independientemente entre si preferentemente hidrógeno, alquilo

- 17 -

con 1 a 6 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono; halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenocicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo.

- 5 R^9 y R^{10} forman, además, junto con el átomo de nitrógeno, con el que están enlazados, preferentemente un heterociclo con 5 hasta 8 átomos en el anillo, saturado, substituido, en caso dado una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, pudiendo contener el heterociclo 1 o 2 heteroátomos más, no contiguos, de la serie formada por oxígeno, por azufre o por NR^{12} .

R^9 y R^{10} significan independientemente entre si de forma especialmente preferente hidrógeno, metilo, etilo, n- o iso-propilo, n-, iso-, sec- o terc.-butilo, metoximetilo, metoxietilo, etoximetilo, etoxietilo, ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo; trifluormetilo, triclorometilo, trifluoretilo, trifluormetoximetilo.

- 15 R^9 y R^{10} forman, además, junto con el átomo de nitrógeno, con el que están enlazados, de forma especialmente preferente un heterociclo saturado, substituido, en caso dado, de una hasta cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes por flúor, por cloro, por bromo o por metilo de la serie formada por morfolina, tiomorfolina o piperazina, pudiendo estar substituida la piperazina sobre le segundo átomo de nitrógeno, por R^{12} .

- 20 R^{11} significa preferentemente hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono; halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, halógeno-
25 alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, halógenocicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 9

65

- 18 -

átomos de flúor, de cloro y/o de bromo.

- R¹¹ significa de forma especialmente preferente hidrógeno, metilo, etilo, n- o iso-propilo, terc.-butilo, metoxi, etoxi, iso-propoxi, terc.-butoxi, ciclopropilo; trifluórmétilo, trifluórmétoxi.
- 5 R¹² significa preferentemente hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.
- R¹² significa de forma especialmente preferente hidrógeno, metilo, etilo, n- o iso-propilo, n-, iso-, sec- o terc.-butilo.
- Z significa preferentemente Z¹.
- Z¹ significa preferentemente fenilo sustituido, en caso dado, de una hasta cinco
10 veces, de forma igual o de formas diferentes, eligiéndose los sustituyentes entre los de la lista W¹.
- Z¹ significa de forma especialmente preferente fenilo monosustituido, eligiéndose los sustituyentes entre los de la lista W¹.
- Z¹ significa, también, de forma especialmente preferente fenilo disustituido, de
15 formas igual o de formas diferentes, eligiéndose los sustituyentes entre los de la lista W¹.
- Z¹ significa, también, de forma especialmente preferente fenilo trisustituido, de forma igual o de formas diferentes, eligiéndose los sustituyentes entre los de la lista W¹.
- 20 Z¹ significa de forma muy especialmente preferente fenilo monosustituido en la posición 4, eligiéndose los sustituyentes entre los de la lista W¹.
- Z¹ significa de forma muy especialmente preferente fenilo disustituido, de forma igual o de formas diferentes en las posiciones 3,4, eligiéndose los sustituyentes entre los de la lista W¹.
- 25 Z¹ significa de forma muy especialmente preferente fenilo disustituido, de forma igual o de formas diferentes en las posiciones 2,4, eligiéndose los sustituyentes entre los

66

de la lista W¹.

- Z¹ significa ~~de forma muy especialmente preferente~~ fenilo disustituido, de forma igual o de formas diferentes, en las posiciones 3,5, eligiéndose los sustituyentes entre los de la lista W¹.
- 5 Z¹ significa ~~de forma muy especialmente preferente~~ fenilo trisustituido, de forma igual o de formas diferentes en las posiciones 2,4,6, eligiéndose los sustituyentes entre los de la lista W¹.
- W¹ significa halógeno, ciano, nitro, amino, hidroxí, formilo, carboxilo, carbamoilo, tiocarbamoilo;
- 10 alquilo, hidroxialquilo, oxoalquilo, alcoxi, alcoxialquilo, alquiltioalquilo, dialcoxialquilo, alquiltio, alquilsulfinilo o alquilsulfonilo con, respectivamente, 1 hasta 8 átomos de carbono, respectivamente de cadena lineal o de cadena ramificada;
- alquenilo o alqueniloxi con, respectivamente, 2 hasta 6 átomos de carbono, respectivamente de cadena lineal o de cadena ramificada;
- 15 halógenoalquilo, halógenoalcoxi, halógenoalquiltio, halógenoalquilsulfinilo o halógenoalquilsulfonilo con, respectivamente, 1 hasta 6 átomos de carbono, respectivamente de cadena lineal o de cadena ramificada y con 1 hasta 13 átomos de halógeno iguales o diferentes;
- 20 halógenoalquenilo o halógenoalqueniloxi con, respectivamente, 2 hasta 6 átomos de carbono, respectivamente de cadena lineal o de cadena ramificada y con 1 hasta 11 átomos de halógeno iguales o diferentes;
- alquilamino, dialquilamino, alquilcarbonilo, alquilcarboniloxi, alcóxicarbonilo, alquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo, arilalquilaminocarbonilo,
- 25 dialquilaminocarboniloxi con 1 hasta 6 átomos de carbono respectivamente de cadena lineal o de cadena ramificada en las respectivas cadenas hidrocarbonadas,

68

- 20 -

alquenilcarbonilo o alquinilcarbonilo, con 2 hasta 6 átomos de carbono en las correspondientes cadenas hidrocarbonadas, respectivamente de cadena lineal o de cadena ramificada;

cicloalquilo o cicloalquiloxi con, respectivamente, 3 hasta 6 átomos de carbono;

5 alquilenos con 3 o 4 átomos de carbono, oxialquilenos con 2 o 3 átomos de carbono o dioxialquilenos con 1 o 2 átomos de carbono respectivamente enlazados dos veces, substituidos respectivamente de una hasta cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes por flúor, por cloro, por oxo, por metilo, por trifluórmétilo o por etilo;

10 o un agrupamiento $-C(Q^1)=N-Q^2$, donde

Q^1 significa hidrógeno, hidroxilo, alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, halógenoalquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono y 1 hasta 9 átomos de halógeno iguales o diferentes o cicloalquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono y

15 Q^2 significa hidroxilo, amino, metilamino, fenilo, bencilo o significa alquilo o alcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono substituidos respectivamente, en caso dado, por halógeno, por ciano, por hidroxilo, por alcoxi, por alquiltio, por alquilamino, por dialquilamino o por fenilo, o significa alqueniloxi o alquiniloxi con, respectivamente, 2 hasta 4 átomos de carbono,

20 así como fenilo, fenoxi, feniltio, benzoilo, benzoileténilo, cinamoilo, heterociclilo o fenilalquilo, fenilalquiloxi, fenilalquiltio, o heterociclilalquilo, con, respectivamente, 1 hasta 3 átomos de carbono en las partes alquilo correspondientes, substituidos respectivamente, en caso dado en la parte del anillo desde una hasta tres veces por halógeno, y/o por alquilo o alcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono, de cadena lineal o de cadena ramificada.

25 W^1 significa preferentemente flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s-

68

- 21 -

o t-butilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, trifluórmethyl, trifluóretilo, difluórmethyl, trifluórmethyl, difluorclorometoxi, trifluóretoxi, difluórmethylendioxo o tetrafluóretilendioxo respectivamente enlazados dos veces,

o un agrupamiento $-C(Q^1)=N-Q^2$, donde

- 5 Q^1 significa hidrógeno, metilo, etilo, trifluórmethyl o ciclopropilo y
- Z significa también preferentemente Z^2 .
- Z^2 significa preferentemente cicloalquilo o bicicloalquilo con, respectivamente, 3 hasta 10 átomos de carbono, substituidos, en caso dado, de una a cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.
- 10 Z^2 significa de forma especialmente preferente ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoñilo, biciclo[2.2.1]heptilo o biciclo[2.2.2]octilo.
- Z significa también preferentemente Z^3 .
- Z^3 significa preferentemente alquilo con 2 a 20 átomos de carbono insubstituido o significa alquilo con 1 a 20 átomos de carbono substituido una o varias veces, de
- 15 forma igual o de formas diferentes, por flúor, por cloro, por bromo, por yodo y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte de cicloalquilo, por su lado, en caso dado de una hasta cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes por flúor, por cloro, por bromo, por yodo, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y/o por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono.
- 20 Z^3 significa de forma especialmente preferente alquilo con 2 a 20 átomos de carbono insubstituido.
- Z^3 significa, también, de forma especialmente preferente alquilo con 1 a 20 átomos de carbono substituido por cloro, por ciclopropilo, por diclorociclopropilo, por ciclobutilo, por ciclopentilo o por ciclohexilo.
- 25 Z significa, también, preferentemente Z^4 .
- Z^4 significa preferentemente alqueno con 2 a 20 átomos de carbono o alqueno con 2

- 22 -

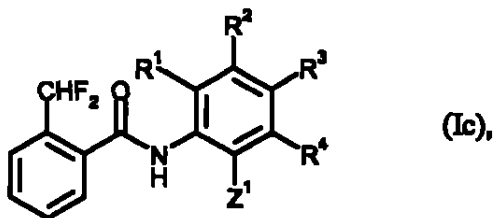
a 20 átomos de carbono substituidos respectivamente, en caso dado, una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes, por flúor, cloro, bromo, por yodo, por hidroxí y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte de cicloalquilo, por su lado, en caso dado de una hasta cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes por flúor, por cloro, por bromo, por yodo, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y/o por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

Z^4 significa de forma especialmente preferente alquénilo con 2 a 20 átomos de carbono o alquínilo con 2 a 20 átomos de carbono.

10 Z y R^4 forman, también, preferentemente, junto con los átomos de carbono, con los que están enlazados, un anillo carbocíclico o heterocíclico con 5 o 6 miembros substituido, en caso dado, de una hasta cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes.

Z y R^4 forman, también, de forma especialmente preferente junto con los átomos de carbono, con los que están enlazados, un anillo carbocíclico con 5 o 6 miembros substituido, en caso dado, una, dos o tres veces por metilo.

Además, son preferentes los compuestos de la fórmula (Ic)



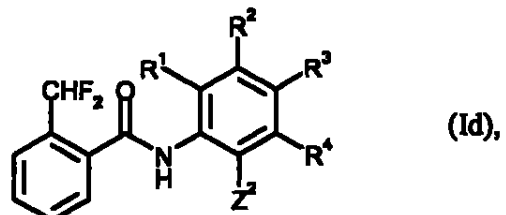
en la que

20 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y Z^1 tienen los significados anteriormente indicados.

Además, son preferentes los compuestos de la fórmula (Id)

68
70

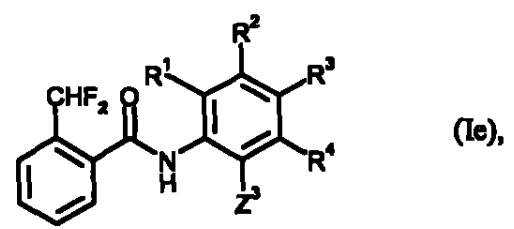
- 23 -



en la que

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y Z^2 tienen los significados anteriormente indicados.

Además, son preferentes los compuestos de la fórmula (Ie)

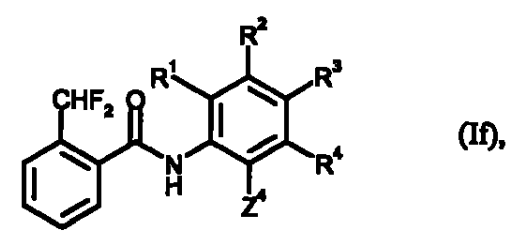


5

en la que

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y Z^3 tienen los significados anteriormente indicados.

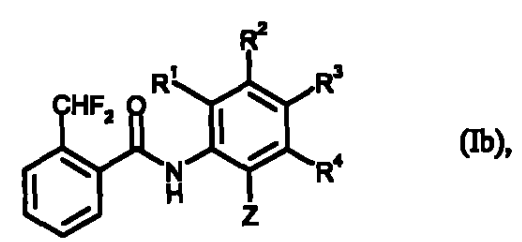
Además, son preferentes los compuestos de la fórmula (If)



10 en la que

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y Z^4 tienen los significados anteriormente indicados.

Además, son preferentes los compuestos de la fórmula (Ib)

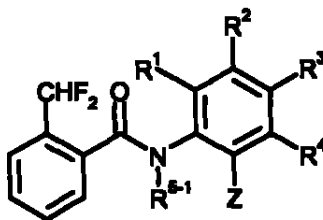


20
71

en la que

R^1, R^2, R^3, R^4 y Z tienen los significados anteriormente indicados.

Además, son preferentes los compuestos de la fórmula (Ig)



(Ig)

5 en la que

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^{5-1}$ y Z tienen los significados anteriormente indicados.

R^{5-1} significa preferentemente alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alquilsulfinilo con 1 a 4 átomos de carbono, alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono; halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquiltio con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilsulfinilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógeno-alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, halógenocicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo, formil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (alquilo con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono; (halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (halógenoalcoxi con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 7 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo, (alquilo con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono con,

respectivamente, 1 hasta 6 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo, (halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (halógenoalcoxi con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 13 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo; $-\text{COR}^6$, $-\text{CONR}^7\text{R}^8$ o $-\text{CH}_2\text{NR}^9\text{R}^{10}$.

R^{5-1} significa de forma especialmente preferente metilo, etilo, n- o iso-propilo, n-, iso-, sec- o terc.-butilo, pentilo o hexilo, metilsulfinilo, etilsulfinilo, n- o isopropilsulfinilo, n-, iso-, sec- o terc.-butilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, n- o isopropilsulfonilo, n-, iso-, sec- o terc.-butilsulfonilo, metoximetilo, metoxietilo, etoximetilo, etoxietilo, ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, trifluórometilo, triclorometilo, trifluóretilo, difluórometiltio, difluorclorometiltio, trifluórometiltio, trifluórometilsulfinilo, trifluórometilsulfonilo, trifluórometoximetilo, $-\text{CH}_2\text{-CHO}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CHO}$, $-\text{CH}_2\text{-CO-CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CO-CH(CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CO-CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CO-CH(CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2\text{-C(O)OCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-C(O)OCH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-C(O)OCH(CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-C(O)OCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-C(O)OCH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-C(O)OCH(CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2\text{-CO-CF}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CO-CCl}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{CCl}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{CCl}_3$, $-\text{CH}_2\text{-C(O)OCH}_2\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2\text{-C(O)OCF}_2\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2\text{-C(O)OCH}_2\text{CCl}_3$, $-\text{CH}_2\text{-C(O)OCCl}_2\text{CCl}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-C(O)OCH}_2\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-C(O)OCF}_2\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-C(O)OCH}_2\text{CCl}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-C(O)O-CCl}_2\text{CCl}_3$; $-\text{COR}^6$, $-\text{CONR}^7\text{R}^8$ o $-\text{CH}_2\text{NR}^9\text{R}^{10}$.

R^{5-1} significa de forma muy especialmente preferente metilo, metoximetilo, $-\text{CH}_2\text{-CHO}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CHO}$, $-\text{CH}_2\text{-CO-CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CO-CH(CH}_3)_2$ o $-\text{COR}^6$.

Los restos hidrocarbonados saturados o insaturados tales como alquilo o

72
73

- 26 -

alquenilo pueden ser, respectivamente, de cadena lineal o de cadena ramificada, incluso en combinación con heteroátomos, tal como, por ejemplo, en alcoxi, en tanto en cuanto esto sea posible.

La definición de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono abarca el intervalo
5 máximo, definido en este caso, para un resto alquilo. Esta definición abarca, en general, los significados de metilo, etilo, n-, iso-propilo, n-, iso-, sec-, terc.-butilo, así como, respectivamente, todos los isómeros de pentilo, de hexilo, de heptilo, de octilo, de nonilo, de decilo, de undecilo, de dodecilo, de tridecilo, de tetradecilo, de pentadecilo, de hexadecilo, de heptadecilo, de octadecilo, de nonadecilo y de eicosilo. Entre estos son
10 preferentes los significados de metilo, etilo, n-, iso-propilo, n-, iso-, sec-, terc.-butilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, n-hexilo, 1-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1,2,2-trimetilpropilo, n-heptilo, 1-metilhexilo, 5-metilhexilo, 1,4-dimetilpentilo, 4,4-dimetilpentilo, 1,3,3-trimetilbutilo, 1,2,3-trimetilbutilo.

15 La definición de alquenilo con 2 a 20 átomos de carbono abarca el intervalo máximo, definido en este caso, para un resto alquenilo. En particular esta definición abarca los significados de etenilo, 1-propenilo, 2-propenilo, iso-propenilo, 1-butenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 1-metil-1-propenilo, 2-metil-1-propenilo, 1-metil-2-propenilo, 2-metil-2-propenilo, 1-etilenilo, así como, respectivamente, todos los isómeros de
20 pentenilo, de hexenilo, de heptenilo, de octenilo, de nonenilo, de decenilo, de undecenilo, de dodecenilo, de tridecenilo, de tetradecenilo, de pentadecenilo, de hexadecenilo, de heptadecenilo, de octadecenilo, de nonadecenilo y de eicosenilo. Entre estos son preferentes los significados de etenilo, 1-propenilo, 2-propenilo, 1-butenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 1-metil-1-propenilo, 2-metil-1-propenilo, 1-pentenilo, 4-pentenilo,
25 1-metil-1-butenilo, 1,2-dimetil-1-propenilo, 1-hexenilo, 5-hexenilo, 1-metil-1-pentenilo, 1,3-dimetil-1-butenilo, 1-metil-1-hexenilo, 1,3,3-trimetil-1-butenilo.

La definición de alquínilo con 2 a 20 átomos de carbono abarca el intervalo máximo posible definido en este caso para un resto alquínilo. En particular, esta definición abarca los significados de etínilo, 1-propínilo, 2-propínilo, 1-butinilo, 2-butinilo, 3-butinilo, 1-metil-2-propínilo, así como, respectivamente, todos los isómeros
5 de pentínilo, de hexínilo, de heptínilo, de octínilo, de nonínilo, de decínilo, de undecínilo, de dodecínilo, de tridecínilo, de tetradecínilo, de pentadecínilo, de hexadecínilo, de heptadecínilo, de octadecínilo, de nonadecínilo y de eicosínilo. Entre estos son preferentes los significados de etínilo, 1-propínilo, 1-butinilo, 3-butinilo, 1-metil-2-propínilo, 1-pentínilo, 4-pentínilo, 1-hexínilo, 5-hexínilo, 3,3-dimetil-1-butinilo,
10 4,4-dimetil-1-pentínilo, 4,4-dimetil-2-pentínilo, 1,4-dimetil-2-pentínilo.

Los restos, en caso dado substituidos, pueden estar substituidos una o varias veces, pudiendo ser iguales o diferentes los substituyentes en el caso de una substitución múltiple.

Los restos substituidos por halógeno, tales como por ejemplo halógenoalquilo, estas halogenados una o varias veces. Los átomos de halógeno pueden ser iguales o
15 diferentes en el caso de una halogenación múltiple. En este caso, halógeno significa flúor, cloro, bromo y yodo, especialmente significa flúor, cloro y bromo.

Las definiciones de los restos o bien las explicaciones, dadas anteriormente de manera general, o indicadas en los intervalos preferentes pueden combinarse
20 arbitrariamente entre los intervalos correspondientes y entre los intervalos preferentes. Estas son válidas para los productos finales así como, de manera correspondiente, para los productos de partida y para los productos intermedios.

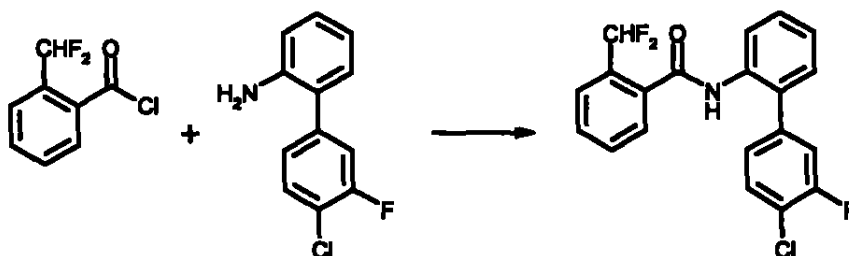
Explicaciones de los procedimientos y de los productos intermedios:

Procedimiento (a)

25 Si se emplean el cloruro de 2-(difluórmetil)benzoilo y la 4'-cloro-3'-flúor-1,1-bifenil-2-amina como productos de partida, podrá representarse el desarrollo del

75

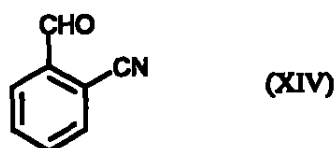
procedimiento (a), según la invención, por medio del esquema de fórmulas siguiente:



Los derivados de difluórmethylbenzoilo, necesarios como productos de partida para la realización del procedimiento (a) según la invención, están definidos, en general, por medio de la fórmula (II). En esta fórmula (II), X^1 significa, preferentemente, cloro o hidroxilo.

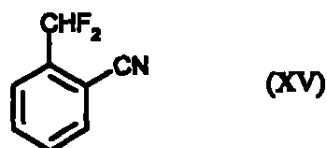
Los derivados de difluórmethylbenzoilo de la fórmula (II) son nuevos. Estos se obtienen si,

j) se somete a fluoración el 2-formil-benzopnitrilo (XIV)



10

en una primera etapa con trifluoruro de (dietilamino)azufre en presencia de un diluyente (por ejemplo cloruro de metileno)nitrito de isoamilo, y el 2-difluórmethyl-benzonitrilo de la fórmula (XV), obtenidos de este modo



15 se hace reaccionar, en una segunda etapa, con una base (por ejemplo NaOH o KOH) [compuestos de la fórmula (II), en los cuales X^1 significa hidroxilo] y este ácido se hace reaccionar, en una tercera etapa, en caso dado con un agente de cloración (por ejemplo cloruro de tionilo, cloruro de oxalilo) en presencia de un diluyente (por ejemplo tolueno o cloruro de metileno) para dar el

25
76

- 29 -

correspondiente cloruro de acilo [compuestos de la fórmula (II), en los cuales X¹ significa cloro].

Los derivados de anilina, necesarios, además, como productos de partida para la realización del procedimiento (a) según la invención están definidos, en general, por medio de la fórmula (III). En esta fórmula (III), R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y Z tienen preferentemente, de forma especialmente preferente o bien de forma muy especialmente preferente aquellos significados que ya han sido citados como preferentes, como especialmente preferentes o bien como muy especialmente preferentes para estos restos en relación con la descripción de los compuestos de la fórmula (I) según la invención.

10 Los productos de partida de la fórmula (III) son conocidos en gran parte y/o pueden prepararse según procedimientos conocidos (véanse por ejemplo las publicaciones Bull. Korean Chem. Soc. 2000, 21, 165-166; Chem. Pharm. Bull. 1992, 40, 240-244; Heterocycles 1989, 29, 1013-1016; J. Med. Chem. 1996, 39, 892-903; Synthesis 1995, 713-16; Synth. Commun. 1994, 24, 267-272; Synthesis 1994, 142-144; 15 DE-A 27 27 416; DE-A 102 190 35; JP-A 9-132567; EP-A 0 824 099; WO 93/11117; EP-A 0 545 099; EP-A 0 589 301; EP-A 0 589 313 y WO 02/38542).

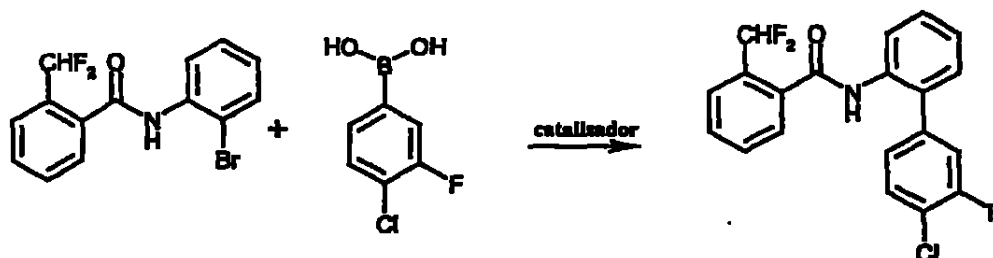
También es posible, preparar, en primer lugar, derivados de anilina de la fórmula (III), en la que R⁵ significa hidrógeno y efectuar una derivatización, a continuación, de los compuestos, obtenidos de este modo, según métodos usuales (por ejemplo de manera 20 análoga a la del procedimiento (i) según la invención).

Procedimiento (b)

Si se emplean la *N*-(2-bromofenil)-2-(difluórmetyl)benzamida y el ácido 4-cloro-3-fluorfenilborónico como productos de partida, así como un catalizador, podrá representarse el desarrollo del procedimiento (b), según la invención, por medio del 25 esquema de fórmulas siguiente:

~~26~~
27

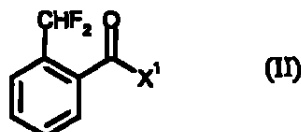
- 30 -



Las halógeno-difluormetilbenzoanilidas, necesarias como productos de partida para la realización del procedimiento (b), según la invención, están definidas, en general, por medio de la fórmula (IV). En esta fórmula (IV), R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 tienen preferentemente, de forma especialmente preferente o bien de forma muy especialmente preferente aquellos significados que ya han sido citados como preferentes, como especialmente preferentes o bien como muy especialmente preferentes para estos restos en relación con la descripción de los compuestos de la fórmula (I) según la invención. En este caso X^2 significa bromo o yodo.

Las halógeno-difluormetilbenzoanilidas de la fórmula (IV) no son conocidas todavía. Éstas constituyen, como nuevos productos químicos, igualmente un objeto de la presente solicitud. Éstas se obtienen, si

k) se hacen reaccionar derivados de difluormetilbenzoilo de la fórmula (II)

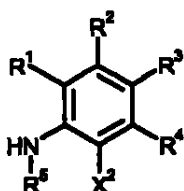


en la que

X^1 significa halógeno o hidroxilo,
con halógenoanilinas de la fórmula (XVI)

3A
26

- 31 -

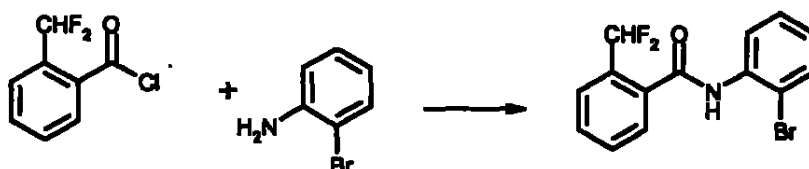


(XVI)

en la que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y X^2 tienen los significados anteriormente indicados, en caso dado en presencia de un catalizador, en caso dado en presencia de un agente de condensación, en caso dado en presencia de un agente aceptor de ácido y, en caso dado, en presencia de un diluyente.

Procedimiento (k)

Si se emplean el cloruro de 2-(difluormetil)benzoilo y la 2-bromoanilina como productos de partida, podrá representarse el desarrollo del procedimiento (i), según la invención, por medio del esquema de fórmulas siguiente:



10

Los derivados de difluormetilbenzoilo de la fórmula (II), necesarios como productos de partida para la realización del procedimiento (k), según la invención, han sido descritos ya anteriormente en relación con el procedimiento (a) según la invención.

Las halógenoanilinas, necesarias, además, como productos de partida para la realización del procedimiento (k), según la invención, están definidas, en general, por medio de la fórmula (XVI). En esta fórmula (XVI), R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y X^2 tienen preferentemente, de forma especialmente preferente o bien de forma muy especialmente preferente aquellos significados que ya han sido citados como preferentes, como especialmente preferentes o bien como muy especialmente preferentes para estos restos en relación con la descripción de los compuestos de la fórmula (I), según la invención, o bien de los productos de partida de la fórmula (III).

20

Las halógenoanilinas de la fórmula (XVI) son productos químicos para síntesis,

25
79

- 32 -

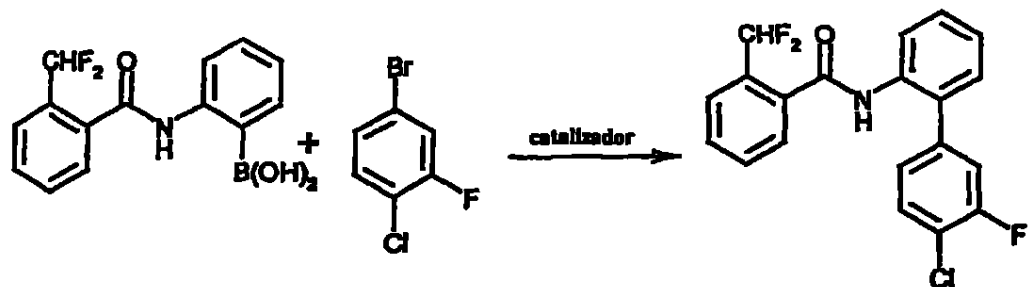
conocidos o pueden obtenerse según procedimientos conocidos. En el caso, en que R^5 no signifique hidrógeno, el resto R^5 podrá incorporarse en la etapa de los compuestos de la fórmula (XVI) mediante métodos de derivatización usuales. También es posible preparar en primer lugar compuestos de la fórmula (IV), en los cuales R^5 signifique hidrógeno y
5 efectuar una derivatización, a continuación, de los productos, obtenidos de este modo, según métodos usuales (véase el procedimiento (i) según la invención).

Los derivados del ácido borónico, necesarios, además, como productos de partida para la realización del procedimiento (b), según la invención, están definidos, en general, por medio de la fórmula (V). En esta fórmula (V), Z^1 tiene preferentemente, de
10 forma especialmente preferente o bien de forma muy especialmente preferente aquellos significados que ya han sido citados como preferentes, como especialmente preferentes o bien como muy especialmente preferentes para Z^1 en relación con la descripción de los compuestos de la fórmula (I), según la invención. A^1 y A^2 significan, respectivamente, hidrógeno o, en conjunto, significan tetrametiletileno.

15 Los derivados del ácido borónico de la fórmula (V) son conocidos y/o pueden obtenerse según procedimientos conocidos (véase por ejemplo las publicaciones WO 01/90084 y US 5,633,218).

Procedimiento (c)

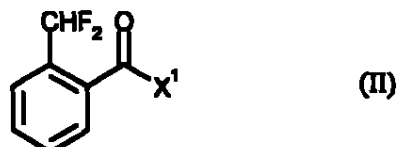
Si se emplean el ácido 2-[[[2-(difluormetil)benzoil]amino]fenilboroxílico y el 1-
20 bromo-4-cloro-3-fluorobenceno como productos de partida, así como un catalizador, podrá representarse el desarrollo del procedimiento (c), según la invención, por medio del esquema de fórmulas siguiente:



Los derivados de la difluórmethylbenzamida del ácido borónico, necesarios como productos de partida para la realización del procedimiento (c), según la invención, están definidos, en general, por medio de la fórmula (VI). En esta fórmula (VI) R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ tienen preferentemente, de forma especialmente preferente o bien de forma muy especialmente preferente aquellos significados que ya han sido citados como preferentes, como especialmente preferentes o bien como muy especialmente preferentes para estos restos en relación con la descripción de los compuestos de la fórmula (I), según la invención. A³ y A⁴ significan, respectivamente, hidrógeno o, en conjunto, significan tetrametiletileno.

Los derivados de la difluórmethylbenzamida del ácido borónico de la fórmula (VI) no son conocidos todavía. Éstos son compuestos químicos nuevos y constituyen, igualmente, un objeto de la presente solicitud. Éstos se obtienen, si

- 1) se hacen reaccionar derivados del difluórmethylbenzoilo de la fórmula (II)

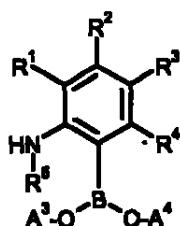


15

en la que

X¹ significa halógeno o hidroxilo,

con derivados del ácido anilino-borónico de la fórmula (XVII)



(XVII)

en la que

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , A^3 y A^4 tienen los significados anteriormente indicados,

en caso dado en presencia de un catalizador, en caso dado en presencia de un

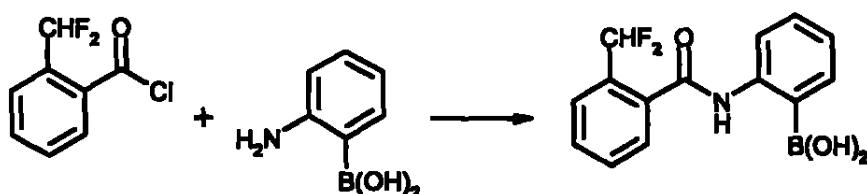
5 agente de condensación, en caso dado en presencia de un agente aceptor de ácido

y, en caso dado, en presencia de un diluyente.

Procedimiento (I)

Si se emplean el cloruro de 2-(difluorometil)benzoilo y el ácido 2-aminofenilborónico como productos de partida, podrá representarse el desarrollo del

10 procedimiento (I), según la invención, por medio del esquema de fórmulas siguiente:



Los derivados de difluorometilbenzoilo de la fórmula (II), necesarios como productos de partida para la realización del procedimiento (I), según la invención, han sido descritos ya anteriormente en relación con el procedimiento (a), según la invención.

15 Los derivados del ácido anilino-borónico, necesarios, además, como productos de partida para la realización del procedimiento (I), según la invención, están definidos, en general, por medio de la fórmula (XVII). En esta fórmula (XVII) R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 tienen preferentemente, de forma especialmente preferente o bien de forma muy especialmente preferente aquellos significados que ya han sido citados como preferentes,

20 como especialmente preferentes o bien como muy especialmente preferentes para estos restos en relación con la descripción de los compuestos de la fórmula (I), según la

28/2

- 35 -

invención. A³ y A⁴ significan, respectivamente, hidrógeno o, en conjunto, significan tetrametiletileno.

Los derivados del ácido anilinoborónico de la fórmula (XVII) son productos químicos para síntesis conocidos o pueden prepararse según procedimientos conocidos.

5 En el caso en que R⁵ no signifique hidrógeno, podrá introducirse R⁵ en la etapa de los compuestos de la fórmula (XVII) mediante métodos usuales de derivatización. También es posible preparar, en primer lugar, compuestos de la fórmula (VI), en los cuales R⁵ signifique hidrógeno y efectuar una derivatización, a continuación, de los productos, obtenidos de este modo, según métodos usuales (véase el procedimiento (i) según la
10 invención).

Los derivados de fenilo necesarios, además, como productos de partida para la realización del procedimiento (c) según la invención están definidos, en general, por medio de la fórmula (VII). En esta fórmula (VII), Z¹ tiene preferentemente, de forma especialmente preferente o bien de forma muy especialmente preferente aquellos
15 significados que ya han sido citados como preferentes, como especialmente preferentes o bien como muy especialmente preferentes para Z¹ en relación con la descripción de los compuestos de la fórmula (I), según la invención. X³ significa cloro, bromo, yodo o sulfonato de trifluórmethyl.

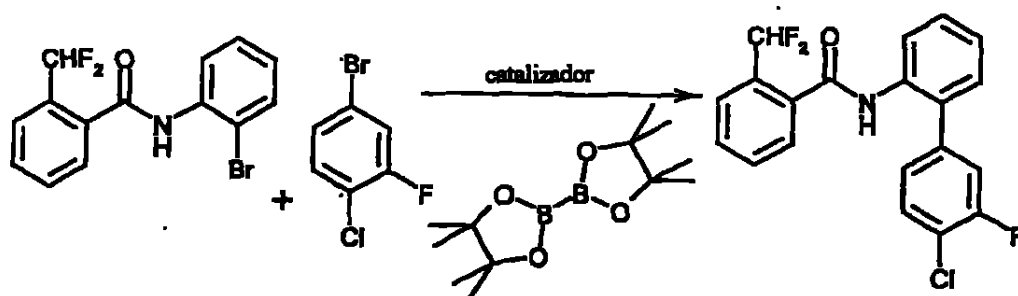
Los derivados de fenilo de la fórmula (VII) son productos químicos para síntesis
20 conocidos.

Procedimiento (d)

Si se emplean la *N*-(2-bromofenil)-2-(difluórmethyl)benzamida y el 1-bromo-4-cloro-3-fluorobenceno como productos de partida, así como un catalizador y el 4,4,4',4',5,5,5',5'-octametil-2,2'-bis-1,3,2-dioxaborolano, podrá representarse el
25 desarrollo del procedimiento (d), según la invención, por medio del esquema de fórmulas siguiente:

82
83

- 36 -

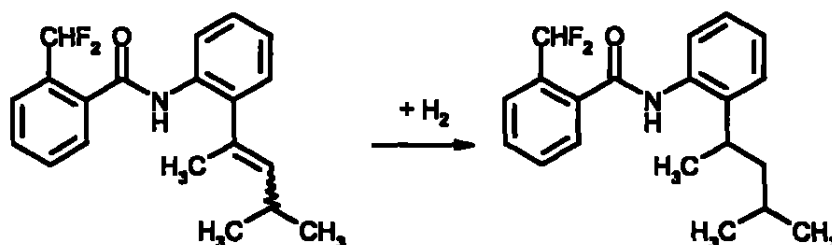


Las halógeno-difluórmethylbenzoanilidas de la fórmula (IV), necesarias como productos de partida para la realización del procedimiento (d) según la invención, así como los derivados de fenilo de la fórmula (VII) han sido descritos ya anteriormente en relación con los procedimientos (b) y (c) según la invención.

El 4,4',4'',5,5,5''-octametil-2,2'-bis-1,3,2-dioxaborolano necesario, además, para la realización del procedimiento (d), según la invención, es un producto químico para síntesis usual en el comercio.

Procedimiento (e)

Si se hidrogena, por ejemplo, la 2-(difluórmethyl)-N-{2-[1,3-dimetil-1-butenil]fenil}benzamida, podrá representarse el desarrollo del procedimiento (e), según la invención, por medio del esquema de fórmulas siguiente:



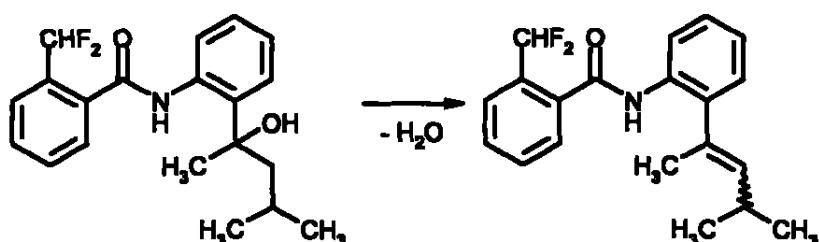
Las difluórmethylbenzoanilidas, necesarias como productos de partida para la realización del procedimiento (e) según la invención, están definidas, en general, por medio de la fórmula (Ia). En esta fórmula (Ia), R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 tienen preferentemente, de forma especialmente preferente o bien de forma muy especialmente preferente aquellos significados que ya han sido citados como preferentes, como

especialmente preferentes o bien como muy especialmente preferentes para estos restos en relación con la descripción de los compuestos de la fórmula (I), según la invención.

Los compuestos de la fórmula (Ia) son compuestos según la invención y pueden prepararse según los procedimientos (a), (f), (g) o (h).

5 Procedimiento (f)

Si se deshidrata, por ejemplo, la 2-(difluormetil)-N-[2-(1-hidroxi-1,3-dimetilbutil)fenil]benzamida, podrá representarse el desarrollo del procedimiento (f), según la invención, por medio del esquema de fórmulas siguiente:



10 Las hidroxialquil-difluormetilbenzoanilidas, necesarias como productos de partida para la realización del procedimiento (f) según la invención, están definidas, en general, por medio de la fórmula (VIII). En esta fórmula (VIII), R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ tienen preferentemente, de forma especialmente preferente o bien de forma muy especialmente preferente aquellos significados que ya han sido citados como preferentes,
15 como especialmente preferentes o bien como muy especialmente preferentes para estos restos en relación con la descripción de los compuestos de la fórmula (I), según la invención.

Preferentemente.

20 X⁵ significa hidroxialquilo con 2 a 12 átomos de carbono substituido en caso dado, adicionalmente, de una a cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes, por cloro, por flúor, por bromo y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte cicloalquilo, por su lado, en caso dado por halógeno y/o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

84
85

De forma especialmente preferente,

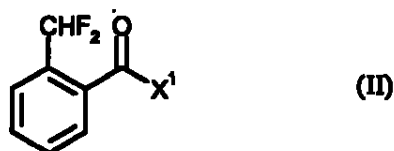
X³ significa hidroxietilo, hidroxipropilo, hidroxibutilo, hidroxipentilo, hidroxihexilo, hidroxihexilo, hidroxioctilo, hidroxinonilo o hidroxidecilo respectivamente enlazados en cualquier posición, respectivamente de cadena lineal o de cadena ramificada, substituidos en caso dado de una a cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes por flúor, por ciclopropilo, por difluorciclopropilo, por ciclobutilo, por ciclopentilo y/o por ciclohexilo.

Los compuestos de la fórmula (VIII) no son conocidos todavía y constituyen, a modo de compuestos nuevos, un objeto de la presente solicitud.

Se ha encontrado, también, que las hidroxialquil-difluormetilbenzoanilidas de la fórmula (VIII) tienen propiedades microbidas muy buenas y que pueden emplearse para la lucha contra los microorganismos indeseados tanto en la protección de las plantas como también en la protección de los materiales.

Las hidroxialquil-difluormetilbenzoanilidas de la fórmula (VIII) se obtienen, si se hacen reaccionar

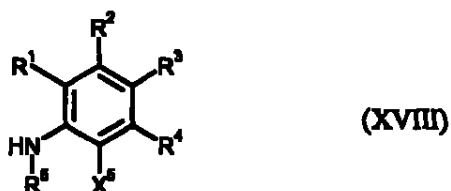
m) derivados del difluormetilbenzoilo de la fórmula (II)



en la que

X¹ significa halógeno o hidroxilo,

con derivados de hidroxialquilanilina de la fórmula (XVIII)

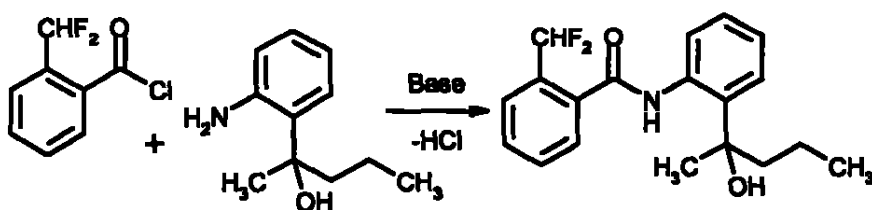


en la que

R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 y X^5 tienen los significados anteriormente indicados, en caso dado en presencia de un catalizador, en caso dado en presencia de un agente de condensación, en caso dado en presencia de un agente aceptor de ácido y, en caso dado, en presencia de un diluyente.

5 **Procedimiento (m)**

Si se emplea, por ejemplo, el cloruro 2-(difluormetil)benzoilo y el 2-(2-aminofenil)-2-pentanol como productos de partida, podrá representarse el desarrollo del procedimiento (m), según la invención, por medio del esquema de fórmulas siguiente:



10 Los derivados del difluormetilbenzoilo de la fórmula (II), necesarios como productos de partida para la realización del procedimiento (m) según la invención, han sido descritos ya anteriormente en relación con el procedimiento (a) según la invención.

Los derivados de la hidroxialquilanilina necesarios, además, como productos de partida para la realización del procedimiento (l), según la invención, están definidos, en general, por medio de la fórmula (XVIII). En esta fórmula (XVIII), R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 y X^5 tienen preferentemente, de forma especialmente preferente o bien de forma muy especialmente preferente aquellos significados que ya han sido citados como preferentes, como especialmente preferentes o bien como muy especialmente preferentes para estos restos en relación con la descripción de los compuestos de las fórmulas (I) o bien (VIII),
20 según la invención.

Los derivados de hidroxialquilanilina de la fórmula (XVIII) son conocidos y/o pueden prepararse según métodos conocidos (véanse, por ejemplo, las publicaciones US 3,917,592 o EP-A 0 824 099). En el caso, en que R^5 no signifique hidrógeno, podrá introducirse el resto R^5 en la etapa de los compuestos de la fórmula (XVIII) mediante

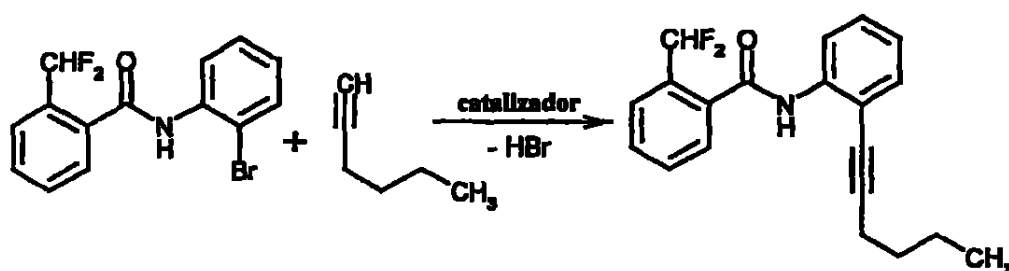
86
87

- 40 -

métodos de derivatización usuales. También es posible preparar, en primer lugar, compuestos de la fórmula (VIII), en los cuales R⁵ significa hidrógeno y efectuar una derivatización, a continuación, de los productos, obtenidos de este modo, según métodos usuales [véase el procedimiento (i) según la invención].

5 **Procedimiento (g)**

Si se emplean, por ejemplo, la *N*-(2-bromofenil)-2-(difluórmetil)benzamida y el 1-hexino como productos de partida, así como un catalizador, podrá representarse el desarrollo del procedimiento (g), según la invención, por medio del esquema de fórmulas siguiente:



10

Las halógeno-difluórmetilbenzoanilidas de la fórmula (IV), necesarias como productos de partida para la realización del procedimiento (g) según la invención, han sido descritas ya anteriormente en relación con el procedimiento (c), según la invención.

15 Los alquinos necesarios, además, como productos de partida para la realización del procedimiento (g), según la invención, están definidos, en general, por medio de la fórmula (IX).

Preferentemente,

20 A⁵ significa alquilo con 2 a 10 átomos de carbono sustituido, en caso dado, de una hasta cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes, por flúor, por cloro, por bromo y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte cicloalquilo, por su lado, en caso dado por halógeno y/o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

87
88

De forma especialmente preferente,

A⁵ significa etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo enlazados respectivamente en cualquier posición, respectivamente de cadena lineal o de cadena ramificada, substituidos en caso dado de una a cuatro veces, de forma
5 igual o de formas diferentes por flúor, por cloro, por ciclopropilo, por difluorciclopropilo, por ciclobutilo, por ciclopentilo y/o por ciclohexilo.

Los alquinos de la fórmula (IX) son productos químicos para síntesis conocidos.

Los alquenos necesarios, además, alternativamente como productos de partida para la realización del procedimiento (g) según la invención, están definidos, en general,
10 por medio de la fórmula (X).

Preferentemente,

A⁶, A⁷ y A⁸ significan, independientemente entre sí, hidrógeno o significan alquilo substituido, en caso dado, de una a cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes, por flúor, por cloro, por bromo y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos
15 de carbono, pudiendo estar substituida la parte cicloalquilo, por su lado, en caso dado por halógeno y/o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono sin que el número total de los átomos de carbono de la parte de la molécula de cadena abierta sobrepase el número de 12.

De forma especialmente preferente,

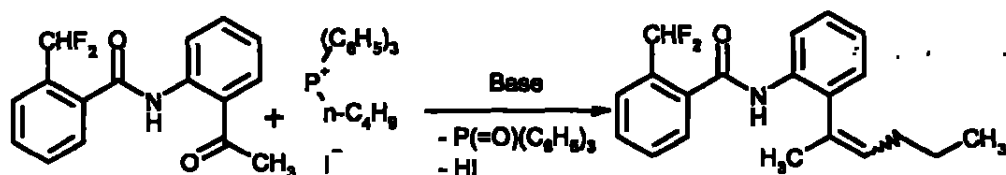
20 A⁶, A⁷ y A⁸ significan, independientemente entre sí, respectivamente hidrógeno o significan etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo enlazados respectivamente en cualquier posición, respectivamente de cadena lineal o de cadena ramificada, substituidos en caso dado de una a cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes, por flúor, por ciclopropilo, por difluorciclopropilo,
25 por ciclobutilo, por ciclopentilo y/o por ciclohexilo, sin que el número total de los átomos de carbono de la parte de la molécula de cadena abierta sobrepase el

número de 12.

Los alquenos de la fórmula (X) son productos químicos para síntesis conocidos.

Procedimiento (h)

Si se emplean la *N*-(2-acetilfenil)-2-(difluorometil)benzamida y el yoduro de butil(trifenil)-fosfonio como productos de partida, podrá representarse el desarrollo del procedimiento (h), según la invención, por medio del esquema de fórmulas siguiente:



Las cetonas, necesarias como productos de partida para la realización del procedimiento (h), según la invención, están definidas, en general, por medio de la fórmula (XI). En esta fórmula (XI), R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ tienen preferentemente, de forma especialmente preferente o bien de forma muy especialmente preferente aquellos significados que ya han sido citados como preferentes, como especialmente preferentes o bien como muy especialmente preferentes para estos restos en relación con la descripción de los compuestos de la fórmula (I), según la invención.

15 Preferentemente,

A⁹ significa alquilo con 2 a 10 átomos de carbono sustituido, en caso dado, de una a cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes, por flúor, por cloro, por bromo y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte cicloalquilo, por su lado, en caso dado por halógeno y/o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

20

De forma especialmente preferente,

A⁹ significa etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo enlazados respectivamente en cualquier posición, respectivamente de cadena lineal o de cadena ramificada, substituidos en caso dado de una a cuatro veces, de forma

Sp
90

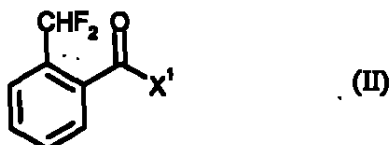
- 43 -

igual o de formas diferentes por flúor, por ciclopropilo, por difluorciclopropilo, por ciclobutilo, por ciclopentilo y/o por ciclohexilo.

Las cetonas de la fórmula (XI) no son conocidas todavía. Éstas constituyen, como nuevos productos químicos, igualmente un objeto de la presente solicitud. Éstas se

5 obtienen, si

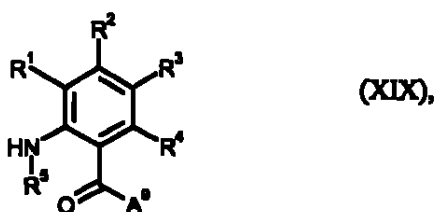
n) se hacen reaccionar derivados del difluormetilbenzoilo de la fórmula (II)



en la que

X¹ significa halógeno o hidroxilo,

10 con cetoanilinas de la fórmula (XIX)



en la que

R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y A⁹ tienen los significados anteriormente indicados,

en caso dado en presencia de un catalizador, en caso dado en presencia de un

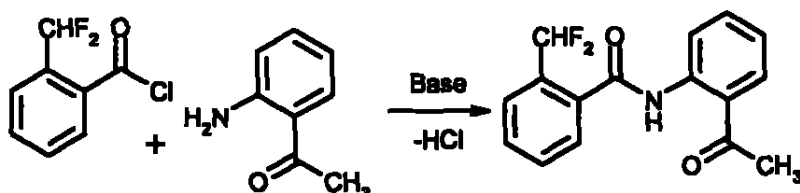
15 agente de condensación, en caso dado en presencia de un agente aceptor de ácido y, en caso dado, en presencia de un diluyente.

Procedimiento (n)

Si se emplean el cloruro de 2-(difluormetil)benzoilo y la 1-(2-aminofenil)etanona como productos de partida, podrá representarse el desarrollo del procedimiento (n),

20 según la invención, por medio del esquema de fórmulas siguiente:

91



Los derivados del difluormetilbenzoilo de la fórmula (II), necesarios como productos de partida para la realización del procedimiento (n) según la invención, han sido descritos ya anteriormente en relación con el procedimiento (a), según la invención.

5 Las cetoanilinas necesarias, además, como productos de partida para la realización del procedimiento (n), según la invención, están definidas, en general, por medio de la fórmula (XIX). En esta fórmula (XIX), R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y A⁹ tienen preferentemente, de forma especialmente preferente o bien de forma muy especialmente preferente aquellos significados que ya han sido citados como preferentes, como
10 especialmente preferentes o bien como muy especialmente preferentes para estos restos en relación con la descripción de los compuestos de las fórmulas (I) o bien (XI), según la invención.

Las cetoanilinas de la fórmula (XIX) son conocidas (véanse las publicaciones J. Am. Chem. Soc. 1978, 100, 4842-4857 o US 4,032,573) y/o pueden obtenerse según
15 métodos conocidos. En el caso en que R⁵ no signifique hidrógeno, podrá introducirse el resto R⁵ en la etapa de los compuestos de la fórmula (XXII) según métodos de derivatización usuales. También es posible preparar, en primer lugar, compuestos de la fórmula (VIII), en los cuales R⁵ significa hidrógeno y efectuar una derivatización, a continuación, de los productos, obtenidos de este modo, según métodos usuales (véase el
20 procedimiento (i) según la invención).

Los compuestos del fósforo, necesarios, además, como productos de partida para la realización del procedimiento (h), según la invención, están definidos, en general, por medio de la fórmula (XII).

Preferentemente,

A¹⁰ significa alquilo con 2 a 10 átomos de carbono sustituido, en caso dado, de una a cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes, por cloro, por flúor, por bromo y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte cicloalquilo, por su lado, en caso dado por halógeno y/o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

De forma especialmente preferente,

A¹⁰ significa etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo enlazados respectivamente en cualquier posición, respectivamente de cadena lineal o de cadena ramificada, substituidos en caso dado de una a cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes por flúor, por ciclopropilo, por difluorciclopropilo, por ciclobutilo, por ciclopentilo y/o por ciclohexilo.

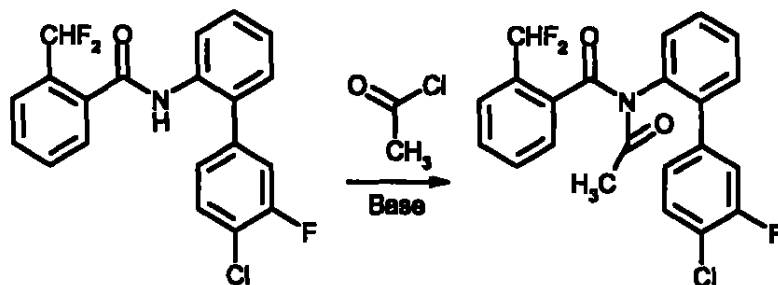
Preferentemente,

Px significa un agrupamiento -P⁺(C₆H₅)₃Cl⁻, -P⁺(C₆H₅)₃Br⁻, -P⁺(C₆H₅)₃I⁻, -P(=O)(OCH₃)₃ o -P(=O)(OC₂H₅)₃.

Los compuestos del fósforo de la fórmula (XII) son conocidos y/o pueden prepararse según procedimientos conocidos (véanse las publicaciones Justus Liebigs, Ann. Chem. 1953, 580, 44-57 o Pure Appl. Chem. 1964, 2, 307-335).

Procedimiento (i)

Si se emplean la *N*-(4'-cloro-3'-flúor-1,1'-bifenil-2-il)-2-(difluormetil)benzamida y el cloruro de acetilo como productos de partida, podrá representarse el desarrollo del procedimiento (i), según la invención, por medio del esquema de fórmulas siguiente:



92
93

- 46 -

Las difluórometilbenzoanilidas, necesarias como productos de partida para la realización del procedimiento (i), según la invención, están definidas, en general, por medio de la fórmula (Ib). En esta fórmula (Ib), R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y Z tienen preferentemente, de forma especialmente preferente o bien de forma muy especialmente preferente, aquellos significados que ya han sido citados como preferentes, como
5 especialmente preferentes o bien como muy especialmente preferentes para estos restos en relación con la descripción de los compuestos de la fórmula (I), según la invención.

Los compuestos de la fórmula (Ib) son compuestos según la invención y pueden prepararse según los procedimientos (a) hasta (h).

10 Los halogenuros necesarios, además, como productos de partida para la realización del procedimiento (i), según la invención, están definidos, en general, por medio de la fórmula (XIII). En esta fórmula (XIII), R^{5-1} tiene preferentemente, de forma especialmente preferente o bien de forma muy especialmente preferente aquellos significados que ya han sido citados como preferentes, como especialmente preferentes
15 o bien como muy especialmente preferentes para este resto, en relación con la descripción de los compuestos de la fórmula (Ig). X^6 significa cloro, bromo o yodo.

Los halogenuros de la fórmula (XIII) son conocidos.

Condiciones de la reacción.

Como diluyentes para la realización de los procedimientos (a), (k), (l), (m) y (n),
20 según la invención, entran en consideración todos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen, preferentemente, hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, tales como, por ejemplo, el éter de petróleo, el hexano, el heptano, el ciclohexano, el metilciclohexano, el benceno, el tolueno, el xileno o la decalina, los hidrocarburos halogenados, tales como, por ejemplo, el clorobenceno, el diclorobenceno, el
25 diclorometano, el cloroformo, el tetraclorometano, el dicloroetano o el tricloroetano; los éteres, tales como el dietiléter, el diisopropiléter, el metil-t-butiléter, el metil-t-amiléter,

93
94

- 47 -

el dioxano, el tetrahidrofurano, el 1,2-dimetoxietano, el 1,2-dietoxietano o el anisol; las cetonas, tales como la acetona, la butanona, la metil-isobutilcetona o la ciclohexanona; los nitrilos, tales como el acetonitrilo, el propionitrilo, el n- o el i-butironitrilo o el benzonitrilo; las amidas, tales como la N,N-dimetilformamida, la N,N-dimetilacetamida, 5 la N-metilformanilida, la N-metilpirrolidona o la hexametilfósforotriamida; sus mezclas con agua o el agua pura.

Los procedimientos (a), (k), (l), (m) y (n), según la invención, se llevan a cabo, en caso dado, en presencia de un aceptor de ácido adecuado. Como tales entran en consideración todas las bases inorgánicas u orgánicas usuales. A éstas pertenecen, 10 preferentemente, los hidruros, hidróxidos, amidas, alcoholatos, acetatos, carbonatos o bicarbonatos de metales alcalinotérreos o de metales alcalinos, tales como, por ejemplo, el hidruro de sodio, la amida de sodio, la diisopropilamida de litio, el metilato de sodio, el etilato de sodio, el terc.-butilato de potasio, el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio, el acetato de sodio, el carbonato de sodio, el carbonato de potasio, el 15 bicarbonato de potasio, el bicarbonato de sodio o el carbonato de amonio, así como las aminas terciarias, tales como la trimetilamina, la trietilamina, la tributilamina, la N,N-dimetilanilina, la N,N-dimetil-bencilamina, la piridina, la N-metilpiperidina, la N-metilmorfolina, la N,N-dimetilaminopiridina, el diazabicyclooctano (DABCO), el diazabicyclononeno (DBN), o el diazabicycloundeceno (DBU).

20 Los procedimientos (a), (k), (l), (m) y (n), según la invención, se llevan a cabo, en caso dado, en presencia de un agente de condensación adecuado. Como tales entran en consideración todos los agentes de condensación empleables usualmente para este tipo de reacciones de amidación. De manera ejemplificativa pueden citarse los formadores de halogenuro de acilo tales como el fosgeno, el tribromuro de fósforo, el 25 tricloruro de fósforo, el pentacloruro de fósforo, el oxiclورو de fósforo o el cloruro de tionilo; formadores de anhídridos tales como el cloroformiato de etilo, el cloroformiato

95

- 48 -

de metilo, el cloroformiato de isopropilo, el cloroformiato de isobutilo o el cloruro de metanosulfonilo; las carbodiimidas, tal como la N,N'-díciclohexilcarbodiimida (DCC) u otros agentes de condensación usuales, tales como el pentóxido de fósforo, el ácido polifosforoso, el N,N'-carbonildiimidazol, la 2-etoxi-N-etoxicarbonil-1,2-
5 dihidroquinolina (EEDQ), la trifenilfosfina / tetracloruro de carbono o el hexafluorofosfato de bromo tripirrolidinofosfonio.

Los procedimientos (a), (k), (l), (m) y (n), según la invención, se llevan a cabo en caso dado en presencia de un catalizador. De manera ejemplificativa pueden citarse la 4-dimetilaminopiridina, el 1-hidroxi-benzotriazol o la dimetilformamida.

10 Las temperaturas de la reacción en la realización de los procedimientos (a), (k), (l), (m) y (n), según la invención, pueden variar dentro de amplios límites. En general se trabaja a temperaturas desde 0°C hasta 150°C, preferentemente a temperaturas desde 0°C hasta 80°C.

Par la realización del procedimiento (a) según la invención, para la obtención de
15 los compuestos de la fórmula (I), se emplean, por mol del derivado de difluórmethylbenzoilo de la fórmula (II), en general desde 0,8 hasta 15 moles, preferentemente desde 0,8 hasta 8 moles de derivado de anilina de la fórmula (III).

Para la realización del procedimiento (j) según la invención para la obtención de los compuestos de la fórmula (IV) se emplean, por mol del derivado del
20 difluórmethylbenzoilo de la fórmula (II), en general, desde 0,8 hasta 15 moles, preferentemente desde 0,8 hasta 8 moles de halógenoanilina de la fórmula (XIII).

Para la realización del procedimiento (k) según la invención para la obtención de los compuestos de la fórmula (VI) se emplean, por mol del derivado del difluórmethylbenzoilo de la fórmula (II), en general, desde 0,8 hasta 15 moles,
25 preferentemente desde 0,8 hasta 8 moles del derivado del ácido anilino-borónico de la fórmula (XIV).

95
96

- 49 -

Para la realización del procedimiento (l) según la invención para la obtención de los compuestos de la fórmula (VIII) se emplean, por mol del difluórmethylbenzoilo de la fórmula (II), en general, desde 0,8 hasta 15 moles, preferentemente desde 0,8 hasta 8 moles del derivado de la hidroxialquilanilina de la fórmula (XV).

- 5 Para la realización del procedimiento (m) según la invención para la obtención de los compuestos de la fórmula (IX) se emplean, por mol del derivado del difluórmethylbenzoilo de la fórmula (II), en general, desde 0,8 hasta 15 moles, preferentemente desde 0,8 hasta 8 moles de cetoanilina de la fórmula (XVI).

- Como diluyentes para la realización de los procedimientos (b), (c) y (d) según la
10 invención entran en consideración en todos los disolventes orgánicos usuales, inertes. A éstos pertenecen, preferentemente, hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, tales como, por ejemplo, el éter de petróleo, el hexano, el heptano, el ciclohexano, el metilciclohexano, el benceno, el tolueno, el xileno o la decalina, los éteres, tales como el dietiléter, el diisopropiléter, el metil-t-butiléter, el metil-t-amiléter, el dioxano, el
15 tetrahidrofurano, el 1,2-dimetoxietano, el 1,2-dietoxietano o el anisol; los nitrilos, tales como el acetonitrilo, el propionitrilo, el n- o el i-butyronitrilo o el benzonitrilo; las amidas, tales como la N,N-dimetilformamida, la N-metilformanilida, la N-metilpirrolidona o la hexametilfosforotriamida; los ésteres tales como el acetato de metilo o el acetato de etilo, los sulfóxidos, tal como el dimetilsulfóxido; las sulfonas, tal
20 como el sulfolano; los alcoholes, tales como el metanol, el etanol, el n- o el i-propanol, el n-, i-, sec.- o terc.-butanol, el etanodiol, el propano-1,2-diol, el etoxietanol, el metoxietanol, el dietilenglicolmonometiléter, el dietilenglicolmonoetiléter, sus mezclas con agua o el agua pura.

- Las temperaturas de la reacción en la realización de los procedimientos (b), (c) y
25 (d), según la invención, pueden variar dentro de amplios límites. En general se trabaja a temperaturas desde 0°C hasta 180°C, preferentemente a temperaturas desde 20°C hasta

86
97

150°C.

Los procedimientos (b), (c) y (d), según la invención, se llevan a cabo, en caso
dado, en presencia de un aceptor de ácido adecuado. Como tales entran en consideración
todas las bases inorgánicas u orgánicas usuales. A éstas pertenecen, preferentemente, los
5 hidruros, hidróxidos, amidas, alcoholatos, acetatos, fluoruros, fosfatos, carbonatos o
bicarbonatos de metales alcalinotérreos o de metales alcalinos, tales como, por ejemplo,
el hidruro de sodio, la amida de sodio, la diisopropilamida de litio, el metilato de sodio,
el etilato de sodio, el terc.-butilato de potasio, el hidróxido de sodio, el hidróxido de
potasio, el acetato de sodio, el fosfato de sodio, el fosfato de potasio, el fluoruro de
10 potasio, el fluoruro de cesio, el carbonato de sodio, el carbonato de potasio, el
bicarbonato de potasio, el bicarbonato de sodio o el carbonato de cesio, así como las
aminas terciarias, tales como la trimetilamina, la trietilamina, la tributilamina, la N,N-
dimetilanilina, la N,N-dimetil-bencilamina, la piridina, la N-metilpiperidina, la N-
metilmorfolina, la N,N-dimetilaminopiridina, el diazabicyclooctano (DABCO), el
15 diazabicyclononeno (DBN), o el diazabicycloundeceno (DBU).

Los procedimientos (b), (c) y (d) según la invención, se llevan a cabo en
presencia de un catalizador, tal como, por ejemplo, una sal o un complejo de paladio.
Para ello entran en consideración, preferentemente el cloruro de paladio, el acetato de
paladio, el tetraquis-(trifenilfosfina)-paladio, el cloruro de bis-(trifenilfosfina)paladio o
20 el (cloruro de 1,1'-bis(difenilfosfina)ferrocenopaladio(II)).

No obstante puede formarse también un complejo de paladio en la mezcla de la
reacción, si se añade separadamente a la reacción una sal de paladio y un ligando
complejo, tal como por ejemplo trietilfosfano, tri-terc.-butilfosfano, triciclohexilfosfano,
2-(diciohexilfosfano)-bifenilo, 2-(di-terc.-butilfosfano)-bifenilo, 2-
25 (diciohexilfosfano)-2'-(N,N-dimetilamino)-bifenilo, trifenilfosfano, tris-(o-tolil)-
fosfano, 3-(difenilfosfina)bencenosulfonato de sodio, tris-2-(metoxifenil)-fosfano, 2,2'-

28
98

- 51 -

bis-(difenilfosfano)-1,1'-binaftilo, 1,4-bis-(difenilfosfano)-butano, 1,2-bis-(difenilfosfano)-etano, 1,4-bis-(díciclohexilfosfano)-butano, 1,2-bis-(díciclohexilfosfano)-etano, 2-(díciclohexilfosfano)-2'-(N,N-dimetilamino)-bifenilo, bis(difenilfosfino)ferroceno o tris-(2,4-terc.-butilfenil)-fosfito.

- 5 Para la realización del procedimiento (b) según la invención, para la obtención de los compuestos de la fórmula (I) se emplean, por mol de la halógeno-difluórmethylbenzoanilina de la fórmula (IV), en general, desde 1 hasta 15 moles, preferentemente desde 2 hasta 8 moles del derivado del ácido borónico la fórmula (V).

- 10 Para la realización del procedimiento (c) según la invención, para la obtención de los compuestos de la fórmula (I) se emplean, por mol de derivado de la difluórmethylbenzoamida del ácido borónico de la fórmula (VI), en general, desde 0,8 hasta 15 moles, preferentemente desde 0,8 hasta 8 moles del derivado de fenilo de la fórmula (VII).

- 15 Para la realización del procedimiento (d) según la invención, para la obtención de los compuestos de la fórmula (I) se emplean, por mol de la halógeno-difluórmethylbenzoanilida de la fórmula (IV), en general, desde 0,8 hasta 15 moles, preferentemente desde 0,8 hasta 8 moles del derivado de fenilo de la fórmula (VII) y desde 0,8 hasta 15 moles, preferentemente desde 0,8 hasta 8 moles de 4,4,4',4',5,5,5',5'-octametil-2,2'-bis-1,3,2-dioxaborolano.

- 20 Como diluyentes para la realización del procedimiento (e) según la invención, entra en consideración todos los disolventes orgánicos inertes. A estos pertenecen, preferentemente, hidrocarburos alifáticos o alicíclicos, tales como por ejemplo el éter de petróleo, el hexano, el heptano, el ciclohexano, el metilciclohexano o la decalina; los éteres, tales como el dietiléter, el diisopropiléter, el metil-t-butiléter, el metil-t-amiléter,
25 el dioxano, el tetrahidrofurano, el 1,2-dimetoxietano o el 1,2-dietoxietano; los alcoholes, tales como el metanol, el etanol, el n- o iso-propanol, el n-, iso-, sec.- o terc.-butanol, el

etanodiol, el propano-1,2-diol, el etoxietanol, el metoxietanol, el dietilenglicolmonometiléter, el dietilenglicolmonoetiléter, sus mezclas con agua o el agua pura.

El procedimiento (e) según la invención se lleva a cabo en presencia de un catalizador. Como tales entran en consideración todos los catalizadores, que se emplean usualmente para las hidrogenaciones. De manera ejemplificativa pueden citarse: níquel Raney, paladio o platino, en caso dado sobre un material de soporte, tal como, por ejemplo, carbón activo.

La hidrogenación en el procedimiento (e) según la invención puede tener lugar en presencia de hidrógeno en combinación con un catalizador incluso en presencia de trietilsilano.

Las temperaturas de la reacción en la realización del procedimiento (e), según la invención, pueden variar dentro de amplios límites. En general se trabaja a temperaturas desde 0°C hasta 150°C, preferentemente a temperaturas desde 20°C hasta 100°C.

El procedimiento (e) según la invención se lleva a cabo con una presión de hidrógeno comprendida entre 0,5 y 200 bares, preferentemente entre 2 y 50 bares, de forma especialmente preferente entre 3 y 10 bares.

Como diluyentes para la realización del procedimiento (f), según la invención, entran en consideración todos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen, preferentemente, hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, tales como, por ejemplo, el éter de petróleo, el hexano, el heptano, el ciclohexano, el metilciclohexano, el benceno, el tolueno, el xileno o la decalina, los hidrocarburos halogenados, tales como, por ejemplo, el clorobenceno, el diclorobenceno, el diclorometano, el cloroformo, el tetraclorometano, el dicloroetano o el tricloroetano; los éteres, tales como el dietiléter, el diisopropiléter, el metil-t-butiléter, el metil-t-amiléter, el dioxano, el tetrahidrofurano, el 1,2-dimetoxietano, el 1,2-dietoxietano o el anisol; las cetonas, tales como la acetona,

la butanona, la metil-isobutilcetona o la ciclohexanona; los nitrilos, tales como el acetonitrilo, el propionitrilo, el n- o el i-butironitrilo o el benzonitrilo; las amidas, tales como la N,N-dimetilformamida, la N,N-dimetilacetamida, la N-metilformanilida, la N-metilpirrolidona o la hexametilfósforotriamida; los ésteres tales como el acetato de metilo o el acetato de etilo, los sulfóxidos, tal como el dimetilsulfóxido; las sulfonas, tal como el sulfolano; los alcoholes, tales como el metanol, el etanol, el n- o el i-propanol, el n-, i-, sec.- o terc.-butanol, el etanodiol, el propano-1,2-diol, el etoxietanol, el metoxietanol, el dietilenglicolmonometiléter, el dietilenglicolmonoetiléter, sus mezclas con agua o el agua pura.

10 El procedimiento (f), según la invención, se lleva a cabo, en caso dado, en presencia de un ácido. Como tales entran en consideración todos los ácidos protónicos inorgánicos y orgánicos así como los ácidos de Lewis, así como, también, todos los ácidos polímeros. A estos pertenecen, por ejemplo, el cloruro de hidrógeno, el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico, el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido trifluoracético, el ácido metanosulfónico, el ácido trifluormetanosulfónico, el ácido toluenosulfónico, el trifluoruro de boro (también como eterato), el tribromuro de boro, el tricloruro de aluminio, el tetracloruro de titanio, el ortotitanato de tetrabutilo, el cloruro de cinc, el cloruro férrico-III, el pentacloruro de antimonio, intercambiadores de iones, ácidos, arcillas ácidas y gel de sílice ácido.

20 Las temperaturas de la reacción, en la realización del procedimiento (f) según la invención pueden variar dentro de amplios límites. En general se trabaja a temperaturas desde 0°C hasta 150°C, preferentemente a temperaturas desde 20°C hasta 100°C.

Lós procedimientos (f) y (e) pueden llevarse a cabo también en una reacción tándem ("reacción en un solo recipiente"). Para ello se hace reaccionar un compuesto de la fórmula (VIII), en caso dado en presencia de un diluyente (disolventes adecuados para el procedimiento (f)), en caso dado en presencia de un ácido (ácidos adecuados para el

195
101

procedimiento (f)) y en presencia de trietilsilano.

Como diluentes para la realización del procedimiento (g), según la invención, entran en consideración todos los disolventes orgánicos inertes. A estos pertenecen, preferentemente, los nitrilos, tales como el acetonitrilo, el propionitrilo, el n-o el i-
5 butironitrilo o el benzonitrilo o las amidas, tales como la N,N-dimetilformamida, la N,N-dimetilacetamida, la N-metilformanilida, la N-metilpirrolidona o la hexametilfosforotriamida.

El procedimiento (g), según la invención, se lleva a cabo, en caso dado, en presencia de un aceptor de ácido adecuado. Como tales entran en consideración todas las
10 bases inorgánicas u orgánicas usuales. A éstas pertenecen, preferentemente, los hidruros, hidróxidos, amidas, alcoholatos, acetatos, carbonatos o bicarbonatos de metales alcalinotérreos o de metales alcalinos, tales como, por ejemplo, el hidruro de sodio, la amida de sodio, el metilato de sodio, el etilato de sodio, el terc.-butilato de potasio, el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio, el hidróxido de amonio, el acetato de sodio,
15 el acetato de potasio, el acetato de calcio, el acetato de amonio, el carbonato de sodio, el carbonato de potasio, el bicarbonato de potasio, el bicarbonato de sodio o el carbonato de amonio, así como las aminas terciarias, tales como la trimetilamina, la trietilamina, la tributilamina, la N,N-dimetilanilina, la N,N-dimetil-bencilamina, la piridina, la N-metilpiperidina, la N-metilmorfolina, la N,N-dimetilaminopiridina, el diazabicyclooctano
20 (DABCO), el diazabicyclononeno (DBN), o el diazabicycloundeceno (DBU).

El procedimiento (g), según la invención, se lleva a cabo en presencia de uno o varios catalizadores.

Para ello son especialmente adecuadas las sales o los complejos de paladio. A estos pertenecen, preferentemente, el acetato de paladio, el tetraquis-(trifenilfosfina)-
25 paladio o el cloruro de bis-(trifenilfosfina)-paladio. Del mismo modo puede formarse un complejo de paladio en la mezcla de la reacción, si se añaden a la reacción, por

separado, una sal de paladio y un ligando complejo.

Como ligandos entran en consideración, preferentemente, compuestos organofosforados. De manera ejemplificativa pueden citarse: trifenilfosfina, tri-
tolilfosfina, 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilo, dicitclohexilfosfinabifenilo, 1,4-
5 bis(difenilfosfino)butano, bisdifenilfosfinoferroceno, di(terc.-butilfosfino)bifenilo,
di(ciclohexilfosfino)bifenilo, 2-dicitclohexilfosfino-2'-N,N-dimetilaminobifenilo,
tricitclohexilfosfina, tri-terc.-butilfosfina. Sin embargo, puede desistirse a los ligandos.

El procedimiento (g) se lleva a cabo, en caso dado, en presencia de otra sal metálica, tales como sales de cobre, por ejemplo yoduro cuproso-(I)

- 10 Las temperaturas de la reacción en la realización del procedimiento (g), según la invención, pueden variar dentro de amplios límites. En general se trabaja a temperaturas comprendidas entre 20°C y 180°C, preferentemente a temperaturas comprendidas entre 50°C y 150°C.

Para la realización del procedimiento (g) según la invención, para la obtención de
15 los compuestos de la fórmula (I) se emplean, por mol de la halógeno-
difluórometilbenzoanilida de la fórmula (IV), en general, desde 1 hasta 5 moles,
preferentemente desde 1 hasta 2 moles de alquino de la fórmula (IX) o de alqueno de la
fórmula (X).

Como diluyentes para la realización del procedimiento (h), según la invención,
20 entran en consideración en todos los disolventes orgánicos, inertes. A éstos pertenecen,
preferentemente, hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, tales como, por
ejemplo, el éter de petróleo, el hexano, el heptano, el ciclohexano, el metilciclohexano,
el benceno, el tolueno, el xileno o la decalina, los hidrocarburos halogenados, tales
como, por ejemplo, el clorobenceno, el diclorobenceno, el diclorometano, el cloroformo,
25 el tetraclorometano, el dicloroetano o el tricloroetano; los éteres, tales como el dietiléter,
el diisopropiléter, el metil-t-butiléter, el metil-t-amiléter, el dioxano, el tetrahidrofurano,

el 1,2-dimetoxietano, el 1,2-dietoxietano o el anisol; los nitrilos, tales como el acetonitrilo, el propionitrilo, el n- o el i-butyronitrilo o el benzonitrilo; las amidas, tales como la N,N-dimetilformamida, la N-metilformanilida, la N-metilpirrolidona o la hexametilfósforotriamida; los ésteres tales como el acetato de metilo o el acetato de etilo, los sulfóxidos, tal como el dimetilsulfóxido; las sulfonas, tal como el sulfolano; los alcoholes, tales como el metanol, el etanol, el n- o el i-propanol, el n-, i-, sec.- o terc.-butanol, el etanodiol, el propano-1,2-diol, el etoxietanol, el metoxietanol, el dietilenglicolmonometiléter, el dietilenglicolmonoetiléter.

El procedimiento (h), según la invención, se lleva a cabo, en caso dado, en presencia de un aceptor de ácido adecuado. Como tales entran en consideración todas las bases fuertes usuales. A éstas pertenecen, preferentemente, los hidruros, los hidróxidos, las amidas, los o los compuestos hidrocarbonados de metales alcalinos, tales como, por ejemplo, el hidruro de sodio, el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio, la amida de sodio, la diisopropilamida de litio, el metilato de sodio, el etilato de sodio, el terc.-butilato de sodio, el fenil-litio o el butil-litio.

Las temperaturas de la reacción en la realización del procedimiento (h), según la invención, pueden variar dentro de amplios límites. En general se trabaja a temperaturas comprendidas entre -80°C y 150°C, preferentemente a temperaturas comprendidas entre -30°C y 80°C.

Para la realización del procedimiento (h), según la invención, para la obtención de los compuestos de la fórmula (I) se emplean, por mol de la cetona de la fórmula (XI), en general, desde 1 hasta 5 moles, preferentemente desde 1 hasta 2 moles de compuesto del fósforo de la fórmula (XII).

Como diluyentes para la realización del procedimiento (i), según la invención, entran en consideración en todos los disolventes orgánicos, inertes. A éstos pertenecen, preferentemente, hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, tales como, por

ejemplo, el éter de petróleo, el hexano, el heptano, el ciclohexano, el metilciclohexano, el benceno, el tolueno, el xileno o la decalina, los hidrocarburos halogenados, tales como, por ejemplo, el clorobenceno, el diclorobenceno, el diclorometano, el cloroformo, el tetraclorometano, el dicloroetano o el tricloroetano; los éteres, tales como el dietiléter, el diisopropiléter, el metil-terc.-butiléter, el metil-terc.-amiléter, el dioxano, el tetrahydrofurano, el 1,2-dimetoxietano, el 1,2-dietoxietano o el anisol o las amidas, tales como la N,N-dimetilformamida, la N,N-dimetilacetamida, la N-metilformanilida, la N-metilpirrolidona o la hexametilfosforotriamida.

El procedimiento (i), según la invención, se lleva a cabo, en caso dado, en presencia de una base. Como tales entran en consideración todas las bases inorgánicas u orgánicas usuales. A éstas pertenecen, preferentemente, los hidruros, los hidróxidos, las amidas, los alcoholatos, los acetatos, los carbonatos o los bicarbonatos de metales alcalinotérreos o de metales alcalinos, tales como, por ejemplo, el hidruro de sodio, la amida de sodio, el metilato de sodio, el etilato de sodio, el terc.-butilato de potasio, el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio, el hidróxido de amonio, el acetato de sodio, el acetato de potasio, el acetato de calcio, el acetato de amonio, el carbonato de sodio, el carbonato de potasio, el bicarbonato de potasio, el bicarbonato de sodio o el carbonato de cesio, así como las aminas terciarias, tales como la trimetilamina, la trietilamina, la tributilamina, la N,N-dimetilanilina, la N,N-dimetil-bencilamina, la piridina, la N-metilpiperidina, la N-metilmorfolina, la N,N-dimetilaminopiridina, el diazabicyclooctano (DABCO), el diazabicyclononeno (DBN), o el diazabicycloundeceno (DBU).

Las temperaturas de la reacción en la realización del procedimiento (i), según la invención, pueden variar dentro de amplios límites. En general se trabaja a temperaturas comprendidas entre 0°C y 150°C, preferentemente a temperaturas comprendidas entre 20°C y 110°C.

Para la realización del procedimiento (i), según la invención, para la obtención de

102
105

- 58 -

los compuestos de la fórmula (I) se emplean, por mol de la difluormetilbenzoanilida de la fórmula (Ib), en general, desde 0,2 hasta 5 moles, preferentemente desde 0,5 hasta 2 moles de halogenuro de la fórmula (XII).

5 Todos los procedimientos según la invención se llevarán a cabo, en general, bajo presión normal. No obstante es posible, también, trabajar bajo presión mas elevada o a presión mas reducida - en general comprendida entre 0,1 bar y 10 bares-.

Los productos según la invención presentan un potente efecto microbicida y pueden emplearse en la práctica para combatir microorganismos indeseados, tales como hongos y bacterias, en la protección de las plantas y en la protección de los materiales.

10 Los fungicidas se emplean en la protección de las plantas para la lucha contra Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes y Deuteromycetes.

Los bactericidas pueden emplearse en la protección de las plantas para la lucha contra Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae y
15 Streptomycetaceae.

De manera ejemplificativa, pero sin carácter limitativo, pueden citarse algunos patógenos de las enfermedades fúngicas y bacterianas, que quedan abarcadas por las definiciones generales, anteriormente indicadas:

- tipos de Xanthomonas, tales como, por ejemplo, Xanthomonas campestris pv. oryzae;
- 20 tipos de Pseudomonas, tales como, por ejemplo, Pseudomonas syringae pv. lachrymans;
- tipos de Erwinia, tales como, por ejemplo, Erwinia amylovora;
- tipos de Pythium, tales como, por ejemplo, Pythium ultimum;
- tipos de Phytophthora, tales como, por ejemplo, Phytophthora infestans;
- tipos de Pseudoperonospora, tales como, por ejemplo, Pseudoperonospora humuli o
- 25 Pseudoperonospora cubensis;
- tipos de Plasmopara, tales como, por ejemplo, Plasmopara viticola;

106

- 59 -

- tipos de *Bremia*, tales como, por ejemplo, *Bremia lactucae*;
- tipos de *Peronospora*, tales como, por ejemplo, *Peronospora pisi* oder *P. brassicae*;
- tipos de *Erysiphe*, tales como, por ejemplo, *Erysiphe graminis*;
- tipos de *Sphaerotheca*, tales como, por ejemplo, *Sphaerotheca fuliginea*;
- 5 tipos de *Podosphaera*, tales como, por ejemplo, *Podosphaera leucotricha*;
- tipos de *Venturia*, tales como, por ejemplo, *Venturia inaequalis*;
- tipos de *Pyrenophora*, tales como, por ejemplo, *Pyrenophora teres* oder *P. graminea*
(forma de conidios: *Drechslera*, sinónimo: *Helminthosporium*);
- tipos de *Cochliobolus*, tales como, por ejemplo, *Cochliobolus sativus*
- 10 (forma de conidios: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);
- tipos de *Uromyces*, tales como, por ejemplo, *Uromyces appendiculatus*;
- tipos de *Puccinia*, tales como, por ejemplo, *Puccinia recondita*;
- tipos de *Sclerotinia*, tales como, por ejemplo, *Sclerotinia sclerotiorum*;
- tipos de *Tilletia*, tales como, por ejemplo, *Tilletia caries*;
- 15 tipos de *Ustilago*, tales como, por ejemplo, *Ustilago nuda* oder *Ustilago avenae*;
- tipos de *Pellicularia*, tales como, por ejemplo, *Pellicularia sasakii*;
- tipos de *Pyricularia*, tales como, por ejemplo, *Pyricularia oryzae*;
- tipos de *Fusarium*, tales como, por ejemplo, *Fusarium culmorum*;
- tipos de *Botrytis*, tales como, por ejemplo, *Botrytis cinerea*;
- 20 tipos de *Septoria*, tales como, por ejemplo, *Septoria nodorum*;
- tipos de *Leptosphaeria*, tales como, por ejemplo, *Leptosphaeria nodorum*;
- tipos de *Cercospora*, tales como, por ejemplo, *Cercospora canescens*;
- tipos de *Alternaria*, tales como, por ejemplo, *Alternaria brassicae*;
- tipos de *Pseudocercospora*, tales como, por ejemplo, *Pseudocercospora*
- 25 *herpotrichoides*.

Los productos activos según la invención presentan también un potente efecto

106
107

- 60 -

reforzador en las plantas. Estos son adecuados, por lo tanto, para movilizar las fuerzas de resistencia propias de las plantas contra el ataque de los microorganismos indeseables.

Se entenderán en este contexto por productos reforzadores de las plantas (inductores de resistencia) aquellas sustancias que sean capaces de estimular el sistema inmunológico de las plantas de tal manera que, las plantas tratadas desarrollen una amplia resistencia
5 contra los microorganismos cuando se produzca una inoculación ulterior con estos microorganismos indeseados.

Debe entenderse por microorganismos indeseados, en el caso presente, hongos fitopatógenos, bacterias y virus. Los productos según la invención pueden emplearse, por lo
10 tanto, para generar resistencia en las plantas, dentro de un lapso de tiempo determinado a partir del tratamiento, contra el ataque debido a los patógenos citados. El lapso de tiempo, dentro del cual se provoca su resistencia, se extiende, en general, desde 1 hasta 10 días, preferentemente desde 1 hasta 7 días desde el tratamiento de las plantas con los productos activos.

15 La buena compatibilidad con las plantas y los productos activos a las concentraciones necesarias para la lucha contra las enfermedades de las plantas permite un tratamiento de las partes aéreas de las plantas, de plantones y semillas y del suelo.

En este caso pueden emplearse los productos activos, según la invención, con un éxito especialmente bueno para la lucha contra las enfermedades de los cereales, tales
20 como, por ejemplo, contra tipos de Puccinia y de las enfermedades de las plantaciones de viñedos, de frutales y de hortalizas, tal como, por ejemplo, contra tipos de Botrytis, de Venturia o de Alternaria.

Los productos activos según la invención son adecuados también para aumentar el rendimiento de las cosechas. Además tiene una baja toxicidad y presentan una buena
25 compatibilidad para con las plantas.

Los productos activos, según la invención, pueden emplearse, en caso dado, en

107
108

determinadas concentraciones y cantidades de aplicación, también como herbicidas, para influenciar el crecimiento de las plantas, así como para la lucha contra las plagas animales. Estos pueden emplearse en caso dado, también, a modo de productos intermedios y de producto de partida para la síntesis de otros productos activos.

- 5 Según la invención pueden tratarse todas las plantas y las partes de las plantas. Por plantas se entenderán en este caso todas las plantas y poblaciones de plantas, tales como plantas silvestres desecadas y no desecadas (con inclusión de las plantas de cultivo de origen natural). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que se pueden obtener mediante los métodos convencionales y cultivo y de optimación o por medio de métodos
- 10 biotecnológicos y de ingeniería genética, con inclusión de las plantas transgénicas y con inclusión de las variedades de plantas que pueden ser protegidas o no por medio del derecho de protección de variedades vegetales. Por partes de las plantas deben entenderse todas las partes y órganos aéreos y subterráneos de las plantas, tales como brotes, hojas, flores y raíces, pudiéndose indicar de manera ejemplificativa hojas, agujas, tallos, troncos,
- 15 flores, cuerpos de frutos, frutos y semillas así como raíces, tubérculos y rizomas. A las partes de las plantas pertenecen también las cosechas así como material de reproducción vegetativo y generativo, por ejemplo plantones, tubérculos, rizomas, acodos y semillas.

- El tratamiento según la invención de plantas y partes de las plantas con los productos activos se lleva a cabo de forma directa o por acción sobre el medio ambiente, el
- 20 biotopo o el recinto de almacenamiento según los métodos de tratamientos usuales, por ejemplo mediante inmersión, pulverizado, evaporación, nebulizado, esparcido, aplicación a brocha y, en el caso del material de reproducción, especialmente en el caso de las semillas, además por recubrimiento con una o varias capas.

- Los productos según la invención pueden emplearse en la protección de los
- 25 materiales industriales contra el ataque y la destrucción debidos a los microorganismos indeseables.

108
109

- 62 -

Se entenderán por materiales industriales en el presente contexto los materiales no vivos, que hayan sido elaborados para el empleo en la técnica. A modo de ejemplo los materiales técnicos, que quedarían protegidos contra las modificaciones o destrucciones microbianas por medio de los productos activos según la invención, son pegamentos, colas, 5 papel y cartón, textiles, cuero, madera, pinturas y artículos de material sintético, lubricantes en frío y otros materiales. En el ámbito de los materiales a ser protegidos pueden citarse también partes de instalaciones de producción, por ejemplo circuitos cerrados de agua de refrigeración, que puedan quedar perjudicados por la multiplicación de los microorganismos. En el ámbito de la presente invención pueden citarse a modo de 10 materiales técnicos preferentemente pegamentos, colas, papel y cartones, cuero, madera, pinturas, lubricantes en frío y líquidos caloportadores, de forma especialmente preferente la madera.

Como microorganismos, que pueden provocar la descomposición o la modificación de los materiales técnicos, pueden citarse a modo de ejemplos bacterias, hongos, levaduras, 15 algas y organismos mucilaginosos. Preferentemente los productos activos según la invención actúan contra hongos, especialmente contra mohos, hongos coloreadores y destructores de la madera (Basidiomycetes) así como contra organismos mucilaginosos y algas.

A modo de ejemplo pueden citarse los microorganismos de los tipos siguientes:

- 20 Alternaria, tal como Alternaria tenuis,
- Aspergillus, tal como Aspergillus niger,
- Chaetomium, tal como Chaetomium globosum,
- Coniophora, tal como Coniophora puetana,
- Lentinus, tal como Lentinus tigrinus,
- 25 Penicillium, tal como Penicillium glaucum,
- Polyporus, tal como Polyporus versicolor,

169
110

- 63 -

Aureobasidium, tal como Aureobasidium pullulans,

Sclerophoma, tal como Sclerophoma pityophila,

Trichoderma, tal como Trichoderma viride,

Escherichia, tal como Escherichia coli,

5 Pseudomonas, tal como Pseudomonas aeruginosa,

Staphylococcus, tal como Staphylococcus aureus.

Los productos activos pueden transformarse, en función de sus respectivas propiedades físicas y/o químicas, en las formulaciones usuales tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, espumas, pastas, granulados, aerosoles,
10 microencapsulados en materiales polímeros y en masas de recubrimiento para semillas, así como formulaciones de nebulizado en frío y en caliente en volumen ultra-bajo (ULV).

Estas formulaciones se preparan de forma conocida, por ejemplo por mezcla de los productos activos con agentes extendedores, es decir disolventes líquidos, gases licuados, que se encuentran a presión y/o materiales de soporte sólidos, en caso dado con empleo de
15 agentes tensioactivos, es decir emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes generadores de espuma. En el caso del empleo de agua como agente extendedor pueden emplearse también disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos entran en consideración fundamentalmente: hidrocarburos aromáticos, tales como xileno, tolueno, o alquilnaftalinas, hidrocarburos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos clorados.
20 Tales como clorobencenos, cloroetileno o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano o parafinas, por ejemplo fracciones de petróleo, alcoholes, tales como butanol o glicol, así como éteres y ésteres, cetonas tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido así como agua. Por agentes extendedores o
25 materiales de soporte gaseosos licuados se quieren indicar aquellos que son gaseosos a temperatura normal y bajo presión normal, por ejemplo gases propulsores para aerosol,

110
111

- 64 -

tales como los hidrocarburos halogenados así como butano, propano, nitrógeno y dióxido de carbono. Como materiales de soporte sólidos entran en consideración, por ejemplo, harinas minerales naturales, tales como caolines, arcillas, talco, cretas, cuarzo, attapulgita, montmorillonita, o tierra de diatomeas y harinas minerales sintéticas, tales como ácido silícico altamente dispersado, óxido de aluminio y silicatos. Como materiales de soporte sólido para granulados entran en consideración: por ejemplo minerales quebrados y fracciones tal como calcita, mármol, pómez, sepiolita, dolomita, así como granulados sintéticos constituidos a partir de harinas inorgánicas y orgánicas así como granulados constituidos a partir de material orgánico tales como serrín, cáscaras de nueces de coco, panochas de maíz y tallos de tabaco. Como agentes emulsionantes y/o generadores de espuma entran en consideración: por ejemplo emulsionantes no iónicos y aniónicos, tales como ésteres de ácidos grasos polioxietilenados, éteres de alcoholes grasos polioxietilenados, por ejemplo alquilaril-poliglicoléter, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, arilsulfonatos, así como hidrolizados de albúmina. Como dispersantes entran en consideración, por ejemplo lejías sulfiticas de lignina y metilcelulosa.

En las formulaciones pueden emplearse adhesivos tales como carboximetilcelulosa, polímeros naturales y sintéticos pulverulentos, granulares o en forma de látex, tales como goma arábiga, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo así como fosfolípidos naturales, tales como cefalina y lecitina y fosfolípidos sintéticos. Otros aditivos pueden ser aceites minerales y vegetales.

Pueden emplearse colorantes tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo óxido de hierro, óxido de titanio, azul de ferrocianuro y colorantes orgánicos tales como colorantes de alizarina, azoicos y de ftalocianina metálicos y materiales nutrientes en trazas, tales como sales de hierro, de manganeso, de boro, de cobre, de cobalto, de molibdeno, de cinc.

Las formulaciones contienen en general entre 0,1 y 95 % en peso de producto

112

activo, preferentemente entre 0,5 y 90 %.

Los productos activos según la invención puede presentarse como tales o en sus formulaciones también en mezcla den fungicidas, bactericidas, acaricidas, nematicidas o insecticidas conocidos, para ampliar, de este modo, por ejemplo el espectro de actividad o el desarrollo de la resistencia. En muchos casos se obtienen efectos sinérgicos, es decir que la actividad de la mezcla es mayor que la actividad de los componentes individuales.

Como componentes de mezcla entran en consideración, por ejemplo, los compuestos siguientes:

Fungicidas:

- 10 2-fenilfenol; sulfato de 8-hidroxiquinolina; Acibenzolar-S-metilo; Aldimorph; Amidoflumet; Ampropylfos; Ampropylfos-potasio; Andoprim; Anilazine; Azaconazole; Azoxystrobin; Benalaxyl; Benodanil; Benomyl; Benthiavalicarb-isopropilo; Benzamacril; Benzamacril-isobutilo; Bilanafos; Binapacryl; Biphenyl; Bitertanol; Blasticidin-S; Bromuconazole; Bupirimate; Buthiobate; Butylamin; polisulfuro de calcio; Capsimycin; Captafol; Captan; Carbendazim; Carboxin; Carpropamid; Carvone; 15 Chinomethionat; Chlobenthiazole; Chlorfenazole; Chloroneb; Chlorothalonil; Chlozolate; Clozylacon; Cyazofamid; Cyflufenamid; Cymoxanil; Cyproconazole; Cyprodinil; Cyprofuram; Dagger G; Debacarb; Dichlofluanid; Dichlone; Dichlorophen; Diclocymet; Diclomezine; Dicloran; Diethofencarb; Difenoconazole; Diflumetorim; 20 Dimethirimol; Dimethomorph; Dimoxystrobin; Diniconazole; Diniconazole-M; Dinocap; Diphenylamine; Dipyrrithione; Ditalimfos; Dithianon; Dodine; Drazoxolon; Edifenphos; Epoxiconazole; Ethaboxam; Ethirimol; Etridiazole; Famoxadone; Fenamidone; Fenapanil; Fenarimol; Fenbuconazole; Fenfuram; Fenhexamid; Fenitropan; Fenoxanil; Fenciclonil; Fenpropidin; Fenpropimorph; Ferbam; Fluazinam; 25 Flubenzimine; Fludioxonil; Flumetover; Flumorph; Fluoromide; Fluoxastrobin; Fluquinconazole; Flurprimidol; Flusilazole; Flusulfamide; Flutolanil; Flutriafol; Folpet;

112
113

- 66 -

- Fosetyl-Al; Fosetyl-sodium; Fuberidazole; Furalaxyl; Furametpyr; Furcarbanil; Fumecyclox; Guazatine; Hexachlorobenzene; Hexaconazole; Hymexazol; Imazalil; Imibenconazole; Iminoctadine triacetato; Iminoctadine tris(albesilato); Iodocarb; Ipconazole; Iprobenfos; Iprodione; Iprovalicarb; Irumamycin; Isoprothiolane;
- 5 Isovaledione; Kasugamycin; Kresoxim-metilo; Mancozeb; Maneb; Meferimzone; Mepanipyrin; Mepronil; Metalaxyl; Metalaxyl-M; Metconazole; Methasulfocarb; Methfuroxam; Metiram; Metominostrobin; Metsulfovax; Mildiomycin; Myclobutanil; Myclozolin; Natamycin; Nicobifen; Nitrothal-isopropilo; Noviflumuron; Nuarimol; Ofurace; Orysastrobil; Oxadixyl; ácido oxolínico; Oxpoconazole; Oxycarboxin;
- 10 Oxyfenthiin; Paclobutrazol; Pefurazoate; Penconazole; Pencycuron; Phosdiphen; Phthalide; Picoxystrobin; Piperalin; Polyoxins; Polyoxorim; Probenazole; Prochloraz; Procymidone; Propamocarb; Propanosine-sodio; Propiconazole; Propineb; Proquinazid; Prothioconazole; Pyraclostrobin; Pyrazophos; Pyrifenox; Pyrimethanil; Pyroquilon; Pyroxyfur; Pyrrolnitrine; Quinconazole; Quinoxifen; Quintozene; Simeconazole;
- 15 Spiroxamine; azufre; Tebuconazole; Tecloftalam; Tecnazene; Tetcyclacis; Tetraconazole; Thiabendazole; Thicyofen; Thifluzamide; Thiophanate-metilo; Thiram; Tioxymid; Tolclofos-metilo; Tolyfluanid; Triadimefon; Triadimenol; Triazbutil; Triazoxide; Tricyclamid; Tricyclazole; Tridemorph; Trifloxystrobin; Triflumizole; Triforine; Triticonazole; Uniconazole; Validamycin A; Vinclozolin; Zineb; Ziram;
- 20 Zoxamide; (2S)-N-[2-[4-[[3-(4-clorofenil)-2-propinil]oxi]-3-metoxifenil]etil]-3-metilo-2-[(metilsulfonil)amino]-butanoamida; 1-(1-naftalenil)-1H-pirrol-2,5-diona; 2,3,5,6-tetracoloro-4-(metilsulfonil)-piridina; 2-amino-4-metilo-N-fenil-5-tiazolcarboxamida; 2-cloro-N-(2,3-dihidro-1,1,3-trimetil-1H-inden-4-il)-3-piridincarboxamida; 3,4,5-tricloro-2,6-piridindicarbonitrilo; Actinovate; cis-1-(4-clorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-
- 25 cicloheptanol; 1-(2,3-dihidro-2,2-dimetil-1H-inden-1-il)-1H-imidazol-5-carboxilato de metilo; carbonato monopotásico; N-(6-metoxi-3-piridinil)-ciclopropanocarboxamida; N-

13
114

- 67 -

butil-8-(1,1-dimetiletil)-1-oxaspiro[4.5]decan-3-amina; tetratiocarbonato de sodio; así como sales y preparaciones de cobre und, tales como mezcla de Bordeaux; hidróxido de cobre; naftenato de cobre; oxiclورو de cobre; sulfato de cobre; Cufraneb; óxido de cobre; Mancopper; oxina de cobre.

5 **Bactericidas:**

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, dimetilditiocarbamato de níquel, Kasugamycin, Oethilnon, ácido furanocarboxílico, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, sulfato de cobre y otras preparaciones de cobre.

Insectidas / acaricidas / nematocidas:

- 10 Abamectin, ABG-9008, Acephate, Acequinocyl, Acetamiprid, Acetoprole, Acrinathrin, AKD-1022, AKD-3059, AKD-3088, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Allethrin, Allethrin isómero 1R, Alpha-Cypermethrin (Alphamethrin), Amidoflomet, Aminocarb, Amitraz, Avermectin, AZ-60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos-metilo, Azinphos-etilo, Azocyclotin, Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis,
- 15 Bacillus thuringiensis, Bacillus thuringiensis cepa EG-2348, Bacillus thuringiensis cepa GC-91, Bacillus thuringiensis cepa NCTC-11821, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Beta-Cyfluthrin, Beta-Cypermethrin, Bifenazate, Bifenthrin, Binapacryl, Bioallethrin, Bioallethrin-S-ciclopentil-isómero, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bioresmethrin, Bistrifluron,
- 20 BPMC, Brofenprox, Bromophos-etilo, Bromopropylate, Bromfenvinfos (-metilo), BTG-504, BTG-505, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Butylpyridaben, Cadusafos, Camphechlor, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, CGA-50439, Chinomethionat, Chlordane, Chlordimeform, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron,
- 25 Chlormephos, Chlorobenzilate, Chloropicrin, Chlorproxifen, Chlorpyrifos-metilo, Chlorpyrifos (-etilo), Chlovaporthrin, Chromafenozide, Cis-Cypermethrin, Cis-

115

- 68 -

- Resmethrin, Cis-Permethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidin, Clothiazoben, Codlemone, Coumaphos, Cyanofenphos, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cydia pomonella, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyphenothrin (isómero 1R-trans), Cyromazine, DDT, Deltamethrin, Demeton-S-metilo,
- 5 Demeton-S-metilosulfona, Diafenthiuron, Dialifos, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicofol, Dicrotophos, Dicyclanil, Diflubenzuron, Dimethoate, Dimethylvinphos, Dinobuton, Dinocap, Dinotefuran, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodio, Dofenapyn, DOWCO-439, Eflusilanate, Emarnectin, Emarnectin-benzoato, Empenthrin (isómero 1R), Endosulfan, Entomophthora spp., EPN, Esfenvalerate,
- 10 Ethiofencarb, Ethiprole, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrinfos, Famphur, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin óxido, Fenfluthrin, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fensulfothion, Fenthion, Fentrifanil, Fenvalerate, Fipronil, Flonicamid, Fluacrypyrim, Fluazuron, Flubenzimine, Flubrocylthrin, Flucycloxuron,
- 15 Flucylthrin, Flufenerim, Flufenoxuron, Flufenprox, Flumethrin, Flupyrzofos, Flutenzin (Flufenzine), Fluvalinate, Fonofos, Formetanate, Formothion, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox (Fluproxyfen), Furathiocarb, Gamma-HCH, Gossyplure, Grandlure, granulovirus, Halfenprox, Halofenozide, HCH, HCN-801, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydramethylnone, Hydroprene, IKA-2002, Imidacloprid,
- 20 Imiprothrin, Indoxacarb, Iodofenphos, Iprobenfos, Isazofos, Isafenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivermectin, Japonilure, Kadethrin, poliedrovirus nucleares, Kinoprene, Lambda-Cyhalothrin, Lindane, Lufenuron, Malathion, Mecarbam, Mesulfenfos, Metaldehyd, Metam-sodio, Methacrifos, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Methoprene,
- 25 Methoxychlor, Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Milbemycin, MKI-245, MON-45700, Monocrotophos, Moxidectin, MTI-800, Naled,

116

- 69 -

- NC-104, NC-170, NC-184, NC-194, NC-196, Niclosamide, Nicotine, Nitenpyram, Nithiazine, NNI-0001, NNI-0101, NNI-0250, NNI-9768, Novaluron, Noviflumuron, OK-5101, OK-5201, OK-9601, OK-9602, OK-9701, OK-9802, Omethoate, Oxamyl, Oxydemeton-metilo, Paecilomyces fumosoroseus, Parathion-metilo, Parathion (-etilo),
- 5 Permethrin (cis-, trans-), Petroleum, PH-6045, Phenothrin (isómero 1R-trans), Phenthoate, Phorate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phosphocarb, Phoxim, Piperonyl butóxido, Pirimicarb, Pirimiphos-metilo, Pirimiphos-etilo, Prallethrin, Profenofos, Promecarb, Propaphos, Propargite, Propetamphos, Propoxur, Prothiofos, Prothoate, Protrifenbute, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben,
- 10 Pyridalyl, Pyridaphenthion, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen, Quinalphos, Resmethrin, RH-5849, Ribavirin, RU-12457, RU-15525, S-421, S-1833, Salithion, Sebufos, SI-0009, Silafluofen, Spinosad, Spiroclufen, Spiromesifen, Sulfluramid, Sulfotep, Sulprofos, SZI-121, Tau-Fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimfos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temiviphos, Terbam, Terbufos,
- 15 Tetrachlorvinphos, Tetradifon, Tetramethrin, Tetramethrin (isómero 1R), Tetrasul, Theta-Cypermethrin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hidrógeno oxalato, Thiodicarb, Thiofanox, Thiometon, Thiosultap-sodio, Thuringiensin, Tolfenpyrad, Tralocythrin, Tralomethrin, Transfluthrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,
- 20 Vamidothion, Vanilprole, Verbutin, Verticillium lecanii, WL-108477, WL-40027, YI-5201, YI-5301, YI-5302, XMC, Xylcarb, ZA-3274, Zeta-Cypermethrin, Zolaprofos, ZXI-8901, el compuesto propilcarbarnato de 3-metil-fenilo (Tsumacide Z), el compuesto 3-(5-cloro-3-piridinil)-8-(2,2,2-trifluoretil)-8-azabicyclo[3.2.1]octan-3-carbonitrilo (CAS-Reg.-Nr. 185982-80-3) y el correspondiente isómero endo (CAS-Reg.-Nr.
- 25 185984-60-5) (véase la publicación WO-96/37494, WO-98/25923), así como preparados, que contengan extractos vegetales con actividad insecticida, nematodos,

116
117

hongos o virus.

También es posible una mezcla con otros productos activos conocidos, tales como herbicidas o con abonos y reguladores del crecimiento.

Además, los compuestos según la invención de la fórmula (I) presentan también
5 efectos antimicóticos muy buenos. Tienen un espectro de actividad antimicótica muy amplio, especialmente contra dermatofitos y blastomicetos, mohos y contra hongos difásicos (por ejemplo contra especies de *Candida*, tal como *Candida albicans*, *Candida glabrata*) así como *Epidermophyton floccosum*, especies de *Aspergillus*, tales como *Aspergillus niger* y *Aspergillus fumigatus*, especies de *Trichophyton*, tal como
10 *Trichophyton mentagrophytes*, especies de microesporas, tal como *Microsporon canis* y *audouinii*. La enumeración de estos hongos no representa en modo alguno una limitación del espectro micótico a ser considerado sino que tiene únicamente un carácter orientativo.

Los productos activos se pueden emplear como tales, en forma de sus
15 formulaciones o de las formas de aplicación preparadas a partir de las mismas tales como soluciones, suspensiones, polvos pulverizables, pastas, polvos solubles, agentes de empolvado y granulados listos para su utilización. La aplicación se efectúa de manera usual, por ejemplo mediante regado, pulverización, empolvado, esparcimiento, espolvoreado, espumado, aplicación a brocha etc. Además es posible aplicar los productos
20 activos según el procedimiento de volumen ultrabajo o inyectar en el suelo la preparación del producto activo o el propio producto activo. Igualmente pueden tratarse las semillas de las plantas.

Cuando se emplean los productos activos según la invención como fungicidas las cantidades de aplicación pueden variar dentro de amplios límites según el tipo de la
25 aplicación. Cuando se tratan las partes de las plantas, las cantidades de aplicación de producto activo se encuentran, en general, entre 0,1 y 10.000 g/ha, preferentemente entre

118

- 71 -

10 y 1.000 g/ha. En el caso del tratamiento de las semillas las cantidades de aplicación del producto activo se encuentran, en general, entre 0,001 y 50 g por kilogramo de semillas, preferentemente entre 0,01 y 10 g por kilogramo de semillas. En el caso del tratamiento del terreno, las cantidades de aplicación de producto activo se encuentran, en general, entre 0,1 y 10.000 g/ha, preferentemente entre 1 y 5.000g /ha.

Tal como ya se ha indicado anteriormente, pueden tratarse según la invención, todas las plantas y sus partes. En una forma de realización preferente se tratan plantas y variedades de plantas así como sus partes de origen silvestre o que se obtienen por métodos convencionales de cultivo biológico, tales como cruzamiento o fusión de protoplastos. En otra forma preferente de realización se tratan plantas y variedades de plantas transgénicas, que hayan sido obtenidas según métodos de ingeniería genética en caso dado en combinación con métodos convencionales (Genetically Modified Organisms -organismos genéticamente modificados-) y sus partes. La expresión "partes" o bien "partes de plantas" o "componentes de plantas" ha sido anteriormente explicada

De forma especialmente preferente se tratan plantas, según la invención, de las variedades de plantas usuales en el mercado o que se encuentran en utilización. Por variedades de plantas se entienden plantas con nuevas propiedades ("características"), que se han cultivado tanto por medio de cultivo convencional, como por mutagenesis o por técnicas recombinantes de DNA. Estas pueden ser variedades, biotipos o genotipos.

Según los tipos de plantas o bien las variedades de las plantas, de su localización y de las condiciones de crecimiento (terreno, clima, periodo de vegetación, alimentación) pueden presentarse también por medio del tratamiento según la invención efectos sobreaditivos ("sinérgicos"). De este modo son posibles, por ejemplo, menores cantidades de aplicación y/o ampliaciones del espectro de actividad y/o un reforzamiento del efecto de los, productos empleables según la invención, mejore crecimiento de las plantas, mayor tolerancia frente a temperaturas elevadas o bajas, mayor tolerancia contra la sequía o contra

el contenido en sal del agua o bien del terreno, mayor rendimiento floral, recolección más fácil, aceleración de la maduración, mayores rendimientos de las cosechas, mayor calidad y/o mayor valor nutritivo de los productos recolectados, mayor capacidad de almacenamiento y/o de transformación de los productos recolectados, que van mas allá del efecto esperable propiamente dicho.

A las plantas o bien variedades de plantas transgénicas (obtenidas mediante ingeniería genética) a ser tratadas preferentemente según la invención, pertenecen todas las plantas, que han adquirido material genético mediante modificación por ingeniería genética, que proporcionan a estas plantas propiedades valiosas especialmente ventajosas ("características"). Ejemplos de tales propiedades son, un mejor crecimiento de las plantas, mayor tolerancia frente a temperaturas altas o bajas, mayor tolerancia frente a la sequía o contra el contenido en sal del agua o bien del terreno, mayor rendimiento floral, recolección más fácil, aceleración de la maduración, mayores rendimientos de las cosechas, mayor calidad y/o mayor valor nutritivo de los productos recolectados, mayor capacidad de almacenamiento y/o de transformación de los productos recolectados. Otros ejemplos, especialmente señalables para tales propiedades son la mayor resistencia de las plantas frente a las plagas animales y microbianas, tal como frente a insectos, ácaros, hongos fitopatógenos, bacterias y/o virus así como una mayor tolerancia de las plantas frente a determinados productos activos herbicidas. Como ejemplos de plantas transgénicas se citaran las plantas de cultivo importantes, tales como cereales (trigo, arroz), maíz, soja, papa, algodón, colza así como plantaciones de frutales (con los frutos manzana, pera, cítricos y uva), debiéndose señalar especialmente maíz, soja, papa, algodón y colza. Como propiedades ("características") se señalará especialmente la mayor resistencia de las plantas frente a los insectos por medio de las toxinas generadas en las plantas, especialmente aquellas que se generan en las plantas por el material genético procedente de *Bacillus Turingiensis* (por ejemplo por

119
120

- 73 -

medio de los genes CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIB2, Cry9c, Cry2Ab, Cry3Bb y CryIF así como por sus combinaciones), (denominadas a continuación "plantas Bt"). Como propiedades ("características") deben señalarse además, especialmente, la mayor resistencia de las plantas frente a los hongos, las bacterias y los virus mediante resistencia adquirida sistémica (SAR), sistemina, fitoalexina, elicitores así como genes de resistencia y proteínas y toxinas expresadas correspondientes. Como propiedades ("características") deben señalarse además, especialmente, la mayor tolerancia de las plantas frente a determinados productos activos herbicidas, por ejemplo imidazolinonas, sulfonilureas, Glyphosate o Fosfinotricin (por ejemplo gen "PAT"). Los genes que proporcionan las respectivas propiedades ("características") deseadas pueden estar presentes también en combinaciones entre sí en las plantas transgénicas. Como ejemplos de "plantas Bt" pueden citarse variedades de maíz, variedades de algodón, variedades de soja y variedades de papa, que se comercializan bajo las marcas registradas YIELD GARD® (por ejemplo maíz, algodón, soja), KnockOut® (por ejemplo maíz), StarLink® (por ejemplo maíz), Bollgard (algodón), Nucotn® (algodón) y NewLeaf® (papa). Como ejemplos de plantas tolerantes de los herbicidas pueden citarse variedades de maíz, variedades de algodón y variedades de soja, que se comercializan bajo las marcas registradas Roundup Ready® (tolerancia contra Glyphosate, por ejemplo maíz, algodón, soja), Liberty Link® (tolerancia contra Fosfinotricin, por ejemplo colza), IMI® (tolerancia contra imidazolinonas) y STS® (tolerancia contra sulfonilureas por ejemplo maíz). Como plantas resistentes a los herbicidas (cultivadas convencionalmente con relación a la tolerancia a los herbicidas) pueden citarse también las variedades comercializadas para la denominación Clearfield® (por ejemplo maíz). Evidentemente estas manifestaciones son válidas también para las variedades de plantas desarrolladas en el futuro o bien que se comercialicen o se desarrollen en el futuro con estas propiedades genéticas

120
121

- 74 -

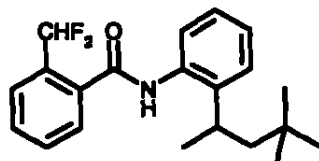
("características").

Las plantas indicadas pueden tratarse de forma especialmente ventajosa según la invención con los compuestos de la fórmula general (I) o bien de las mezclas de los productos activos según la invención. Los sectores preferentes, anteriormente citados, en el caso de los productos activos o bien de las mezclas, son válidos también para el tratamiento de estas plantas. Debe señalarse de manera especial el tratamiento de las plantas con los compuestos o bien con las mezclas indicadas especialmente en el presente texto.

La obtención y el empleo de los productos activos según la invención se desprenden de los ejemplos siguientes.

Ejemplos de obtención

Ejemplo 1



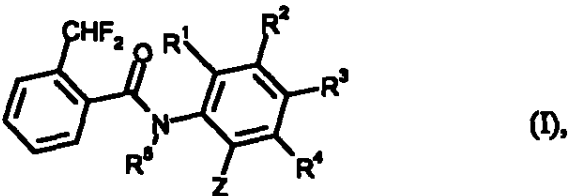
Se agitaron 150 mg (0,87 mmol) del ácido 2-difluormetil-benzoico, 139 mg (0,73 mmol) de la 2-(1,3,3-trimetil-butil)-fenilamina, 188 mg (1,45 mmol) de la N,N-diisopropiletilamina y 508 mg (1,09 mmol) de hexafluorofosfato de bromotripirrolidinofosfonio en 8 ml de acetonitrilo durante 18 horas a temperatura ambiente. La mezcla se combinó con 10 ml de acetato de etilo / agua 1:1, la fase orgánica se separó y se lavó con 10 ml de solución saturada de cloruro de amonio y, a continuación, con 10 ml de agua. La separación, la concentración por evaporación y el secado de la fase orgánica proporcionaron 810 mg de producto en bruto. Tras la purificación por cromatografía en columna sobre gel de sílice 60 con mezcla de éter de petróleo / acetato

121
122

de etilo 10:1 hasta acetato de etilo, se obtuvieron 250 mg (97,9 % de la teoría) de la 2-difluormetil-N-[2-(1,3,3-trimetil-butil)-fenil]-benzamida [logP (pH 2,3) = 4,38].

de manera análoga a la del ejemplo 1, así como de acuerdo con las indicaciones de la descripción general de los procedimientos de obtención (a) hasta (i), según la invención, se obtuvieron los compuestos de la fórmula (I) indicados en la tabla 1 siguiente:

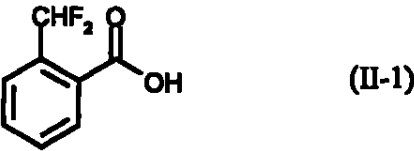
Tabla 1



Nr.	Z	R ⁵	R ⁴	R ³	R ²	R ¹	logP
1	1,3,3-Trimetilbutilo	H	H	H	H	H	4,38
2	4-Cloro-3-flúorfenilo	H	H	H	H	H	3,67
3	3,4-Diclorofenilo	H	H	H	H	H	3,96
4	4-Cloro-2-metilfenilo	H	H	H	H	H	4,06
5	1,3-Dimetilbutilo	H	H	H	H	H	4,11
6	4-Propoxiiminometilfenilo	H	H	H	H	H	4,27
7	4-Isopropoxiiminometilfenilo	H	H	H	H	H	4,24
8	3-Cloro-4-trifluormetilfenilo	H	H	H	H	H	3,85

10 **Obtención de los productos de partida de la fórmula (II)**

Ejemplo (II-1)



Primera etapa:

122
123

- 76 -

Se añadió, gota a gota, a una solución de 45,0 g (343 mmol) de 2-formilbenzonitrilo en 500 ml de diclorometano, bajo agitación, una solución de 47,6 ml de DAST (trifluoruro de [dietilamino]azufre) en 50 ml de diclorometano, en el transcurso de 2 horas, a temperatura ambiente. La mezcla de la reacción se agitó durante 16 horas.

5 Para la elaboración se eliminó el disolvente por evaporación y el residuo se cromatografió. Se obtuvieron 29,3 g (56 % de la teoría) del 2-difluormetil-benzonitrilo en forma de aceite amarillo (espectrometría de masas: $[M+1] = 154$).

Segunda etapa:

Se calentó una solución de 29,0 g (189 mmol) del 2-difluormetil-benzonitrilo en 10 700 ml de lejía de hidróxido de sodio al 4% durante 6 horas bajo reflujo. La mezcla de la reacción se refrigeró hasta la temperatura ambiente, se vertió sobre hielo y se acidificó con ácido clorhídrico concentrado. El precipitado se separó mediante filtración por succión y se secó. Se obtuvieron 19,3 g (58 % de la teoría) del ácido 2-difluormetilbenzoico en forma de un producto sólido blanco (espectroscopía de masas: $[M+1] =$ 15 173).

La determinación de los valores indicados de logP se llevaron a cabo según la Directiva EEC 79/831 Anexo V.A8 por medio de HPLC (High Performance Liquid Chromatography -cromatografía líquida de alta resolución-) en una columna de fases inversas (C 18). Temperatura: 43°C.

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

La calibración se llevó a cabo con alcan-2-onas no ramificadas (con 3 hasta 16 átomos de carbono), cuyos valores de LogP son conocidos (determinación de los valores 25 de LogP por medio de los tiempos de retención por interpolación lineal entre dos alcanonas sucesivas).

123
124

- 77 -

Los valores lambda-máximos se determinaron por medio de los espectros de UV de 200 nm hasta 400 nm en los máximos de las señales cromatográficas.

Ejemplos de aplicación:

Ejemplo A

5 Ensayo con Botrytis (judías) / protector

Disolvente: 24,5 Partes en peso de acetona
24,5 Partes en peso de dimetilacetamida

Emulsionante: 1 Parte en peso de alquil-aril-poliglicoléter.

Para la obtención de una preparación de producto activo conveniente se mezcla 1
10 parte en peso del producto activo con las cantidades indicadas de disolvente y de emulsionante y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

Para ensayar la actividad protectora se pulverizan plantas jóvenes con la preparación del producto activo en la cantidad de aplicación indicada. Tras el secado del recubrimiento, aplicado por pulverización, se disponen, sobre cada hoja, 2 trocitos de
15 agar recubiertos con *Botrytis cinerea*. Las plantas inoculadas se disponen en una cámara obscurecida aproximadamente a 20°C y con una humedad relativa del aire del 100 %.

La evaluación se lleva a cabo a los 2 días desde la inoculación por medio de la magnitud de las manchas producidas por el ataque. En este caso 0 % significa un grado de actividad, que corresponde al de los controles, mientras que un grado de actividad del
20 100 % significa que no se ha observado ataque.

En este ensayo muestran, por ejemplo, los compuestos Nr. 3 y 4 de los ejemplos de obtención (véase la tabla 1), un grado de actividad del 95 %, o por encima de este valor, con una cantidad de aplicación de 500 g/ha,

Ejemplo B

25 Ensayo con Puccinia (trigo) / protector

Disolvente: 25 Partes en peso N,N-dimetilacetamida.

124
125

- 78 -

Emulsionante: 0,6 Partes en peso alquilarilpoliglicoléter.

Para la obtención de una preparación conveniente de producto activo, se mezcla 1 parte en peso de producto activo con las cantidades indicadas de disolvente y de emulsionante y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

5 Para ensayar la actividad protectora se pulverizan plantas jóvenes con la preparación del producto activo con la cantidad de aplicación indicada. Tras secado del recubrimiento, aplicado por pulverización, se pulverizan las plantas con una suspensión de conidios de *Puccinia recondita*. Las plantas permanecen durante 48 horas a 20°C y con una humedad relativa del aire del 100 % en una cabina de incubación.

10 A continuación se disponen las plantas en un invernadero a una temperatura de 20°C aproximadamente y a una humedad relativa del aire del 80 % aproximadamente, para favorecer el desarrollo de las pústulas de la roya.

La evaluación se lleva a cabo a los 10 días desde la inoculación. En este caso 0 % significa un grado de actividad, que corresponde al de los controles, mientras que un
15 grado de actividad del 100 % significa que no se observa ataque.

En este ensayo muestra, por ejemplo, el compuesto Nr. 5 de los ejemplos de obtención (véase la tabla 1), un grado de actividad del 100 %, con una cantidad de aplicación de 500 g/ha,

Ejemplo C

20 **Ensayo con Sphaerotheca (pepino) / protector**

Disolvente: 49 Partes en peso de N,N-dimetilacetamida.

Emulsionante: 1 Parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

Para la obtención de una preparación conveniente de producto activo se mezcla 1 parte en peso de producto activo con las cantidades indicadas de disolvente y de
25 emulsionante y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada

125-
126

- 79 -

Para ensayar la actividad protectora se pulverizan plantas jóvenes de pepino con la preparación del producto activo en la cantidad de aplicación indicada. Al cabo de 1 día desde el tratamiento se inoculan las plantas con una suspensión acuosa de esporas de *Sphaerotheca fuliginea*. Las plantas se disponen, a continuación, en el invernadero
5 aproximadamente a 23°C y con una humedad relativa del aire del 70 %.

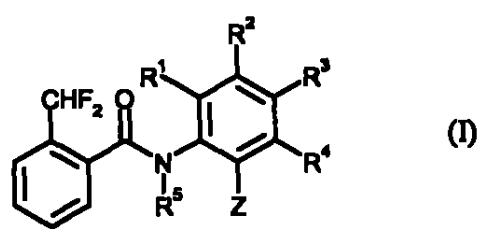
Al cabo de 7 días desde la inoculación se lleva a cabo la evaluación. En este caso 0 % significa una actividad que corresponde al de los controles, mientras que un grado de actividad del 100 % significa que no se observa ataque.

En este ensayo muestran, por ejemplo, los compuestos Nr. 3 y 5 de los ejemplos
10 de obtención (véase la tabla 1), un grado de actividad del 100 %, el compuesto Nr. 4 del 95 %, con una cantidad de aplicación de 750 g/ha,

127

REIVINDICAICONES

1.- Difluormetilbenzoanilidas de la fórmula (I)



en la que

- 5 R^1, R^2, R^3 y R^4 significan, independientemente entre sí, hidrógeno, flúor, cloro, metilo, iso-propilo o metiltio,
- R^5 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alquilsulfinilo con 1 a 6 átomos de carbono, alquilsulfonilo con 1 a 6 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono; halógenoalquilo con 1 a 6 átomos de carbono, halógenoalquiltio con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilsulfinilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógeno-alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenocicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo, formil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (alquilo con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono; (halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (halógenoalcoxi con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 7 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo, (alquilo con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono con,
- 10
- 15
- 20

128

- 81 -

respectivamente, 1 hasta 6 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo, (halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (halógenoalcoxi con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 13 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo; $-\text{COR}^6$, $-\text{CONR}^7\text{R}^8$ o $-\text{CH}_2\text{NR}^9\text{R}^{10}$,

R^6 significa alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 2 átomos de carbono-alquilo con 1 a 2 átomos de carbono, halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono, con 1 hasta 7 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo,

R^6 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono; halógenoalquilo con 1 a 6 átomos de carbono, halógenoalcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, halógeno-alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenocicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo, $-\text{COR}^{11}$,

R^7 y R^8 significan, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono; halógenoalquilo con 1 a 8 átomos de carbono, halógeno-alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenocicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo,

R^7 y R^8 forman, además, junto con el átomo de nitrógeno, con el que están enlazados, un heterociclo, saturado, con 5 hasta 8 átomos en el anillo, substituido, en caso dado, una o varias veces de forma igual o de formas diferentes por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, pudiendo contener el heterociclo 1 o 2 heteroátomos más, no contiguos de la serie formada por oxígeno,

128
129

por azufre o por NR^{12} ,

R^9 y R^{10} significan, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono; halógenoalquilo con 1 a 8 átomos de carbono, halógenocicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo,

R^9 y R^{10} forman, además, junto con el átomo de nitrógeno, con el que están enlazados, un heterociclo, saturado, con 5 hasta 8 átomos en el anillo, sustituido, en caso dado, una o varias veces de forma igual o de formas diferentes por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, pudiendo contener el heterociclo 1 o 2 heteroátomos más, no contiguos de la serie formada por oxígeno, por azufre o por NR^{12} ,

R^{11} significa hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono; halógenoalquilo con 1 a 6 átomos de carbono, halógenoalcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, halógeno-alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenocicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo,

R^{12} significa hidrógeno o alquilo con 1 a 6 átomos de carbono,

Z significa Z^1 , Z^2 , Z^3 o Z^4 , donde

Z^1 significa fenilo sustituido, en caso dado, de una hasta cinco veces, de forma igual o de formas diferentes,

Z^2 significa cicloalquilo o bicicloalquilo sustituidos, en caso dado, una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes,

Z^3 significa alquilo con 2 a 20 átomos de carbono no sustituido o significa alquilo con 1 a 20 átomos de carbono sustituido una o varias veces, de forma igual o de

129
130

- 83 -

formas diferentes, por halógeno y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte cicloalquilo, por su parte, en caso dado, una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes por halógeno y/o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

- 5 Z^4 significa alqueno con 2 a 20 átomos de carbono o alquino con 2 a 20 átomos de carbono substituidos respectivamente, en caso dado, una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno, por hidroxi y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte cicloalquilo, por su lado, en caso dado, una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes, por
10 halógeno y/o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

o

R^1, R^2 y R^3 significan, independientemente entre sí, hidrógeno, flúor o cloro y Z y R^4 forman, junto con los átomos de carbono, con los que están enlazados, un anillo carbocíclico o heterocíclico, con 5 o 6 miembros, substituido en caso dado.

- 15 2.- Difluórometilbenzoanilidas de la fórmula (I), de conformidad con la reivindicación 1, en la que

R^1, R^2, R^3 y R^4 significan, independientemente entre si, hidrógeno, flúor, cloro o metilo,

- R^5 significa hidrógeno; alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alquilsulfinilo con 1 a 4
20 átomos de carbono, alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono; halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquiltio con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilsulfinilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógeno-alcoxi con 1 a 3
25 átomos de carbono-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, halógenocicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o

de bromo, formil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (alquilo con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono; (halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (halógenoalcoxi con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 7 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo, (alquilo con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 6 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo, (halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (halógenoalcoxi con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 13 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo; $-\text{COR}^6$, $-\text{CONR}^7\text{R}^8$ o $-\text{CH}_2\text{NR}^9\text{R}^{10}$,
 R^6 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono; halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, halógeno-alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, halógenocicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo, $-\text{COR}^{11}$,
 R^7 y R^8 significan, independientemente entre si, hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono; halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógeno-alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, halógenocicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo,

- R^9 y R^{10} significan, independientemente entre si, hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono; halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenocicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo,
- 5 R^{11} significa hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono; halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, halógeno-alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono,
- 10 halógenocicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo,
- R^{12} significa hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,
- Z significa Z^1 , Z^2 , Z^3 o Z^4 , donde
- Z^1 significa fenilo substituido, en caso dado, de una hasta cinco veces, de forma igual
- 15 o de formas diferentes, eligiéndose los substituyentes entre los de la lista W^1 ,
- W^1 significa halógeno, ciano, nitro, amino, hidroxilo, formilo, carboxilo, carbamoilo, tiocarbamoilo;
- alquilo, hidroxialquilo, oxoalquilo, alcoxi, alcoxialquilo, alquiltioalquilo, dialcoxialquilo, alquiltio, alquilsulfinilo o alquilsulfonilo con, respectivamente, 1
- 20 hasta 8 átomos de carbono, respectivamente de cadena lineal o de cadena ramificada;
- alquenilo o alqueniloxi con, respectivamente, 2 hasta 6 átomos de carbono, respectivamente de cadena lineal o de cadena ramificada;
- halógenoalquilo, halógenoalcoxi, halógenoalquiltio, halógenoalquilsulfinilo o
- 25 halógenoalquilsulfonilo con, respectivamente, 1 hasta 6 átomos de carbono, respectivamente de cadena lineal o de cadena ramificada y con 1 hasta 13 átomos

de halógeno iguales o diferentes;

halógenoalqueno o halógenoalquenilo con, respectivamente, 2 hasta 6 átomos de carbono, respectivamente de cadena lineal o de cadena ramificada y con 1 hasta 11 átomos de halógeno iguales o diferentes;

5 alquilamino, dialquilamino, alquilcarbonilo, alquilcarbonilo, alcocarbonilo, alquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo, arilalquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo con 1 hasta 6 átomos de carbono respectivamente de cadena lineal o de cadena ramificada en las respectivas cadenas hidrocarbonadas, alquenilcarbonilo o alquinilcarbonilo, con 2 hasta 6 átomos de carbono en las
10 correspondientes cadenas hidrocarbonadas, respectivamente de cadena lineal o de cadena ramificada;

cicloalquilo o cicloalquiloxi con, respectivamente, 3 hasta 6 átomos de carbono;

alqueno con 3 o 4 átomos de carbono, oxialqueno con 2 o 3 átomos de carbono o dioxialqueno con 1 o 2 átomos de carbono respectivamente enlazados dos
15 veces, substituidos respectivamente de una hasta cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes por flúor, por cloro, por oxo, por metilo, por trifluormetilo o por etilo;

o un agrupamiento $-C(Q^1)=N-Q^2$, donde

20 Q^1 significa hidrógeno, hidroxilo, alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, halógenoalquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono y 1 hasta 9 átomos de halógeno iguales o diferentes o cicloalquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono y

Q^2 significa hidroxilo, amino, metilamino, fenilo, bencilo o significa alquilo o alcoxilo con 1 hasta 4 átomos de carbono substituidos respectivamente, en
25 caso dado, por halógeno, por ciano, por hidroxilo, por alcoxilo, por alquiltio, por alquilamino, por dialquilamino o por fenilo, o significa alquenilo o

133
134

- alquiniloxi con, respectivamente, 2 hasta 4 átomos de carbono, así como fenilo, fenoxi, feniltio, benzoilo, benzoileténilo, cinamoilo, heterociclilo o fenilalquilo, fenilalquiloxi, fenilalquiltio, o heterociclilalquilo, con, respectivamente, 1 hasta 3 átomos de carbono en las partes alquilo correspondientes, substituidos respectivamente, en caso dado en la parte del anillo desde una hasta tres veces por halógeno, y/o por alquilo o alcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono, de cadena lineal o de cadena ramificada,
- 5
- Z^2 significa cicloalquilo o bicicloalquilo con, respectivamente, 3 hasta 10 átomos de carbono, substituidos, en caso dado, de una a cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,
- 10
- Z^3 significa alquilo con 2 a 20 átomos de carbono insubstituido o significa alquilo con 1 a 20 átomos de carbono substituido una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes, por flúor, por cloro, por bromo, por yodo y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte de cicloalquilo, por su lado, en caso dado de una hasta cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes por flúor, por cloro, por bromo, por yodo, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y/o por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono,
- 15
- Z^4 significa alquénilo con 2 a 20 átomos de carbono o alquinilo con 2 a 20 átomos de carbono substituidos respectivamente, en caso dado, una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes, por flúor, cloro, bromo, por yodo, por hidroxí y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte de cicloalquilo, por su lado, en caso dado de una hasta cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes por flúor, por cloro, por bromo, por yodo, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y/o por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono,
- 20
- 25 Z y R^4 forman, también junto con los átomos de carbono, con los que están enlazados, un anillo carbocíclico o heterocíclico, con 5 o 6 miembros substituido, en caso dado,

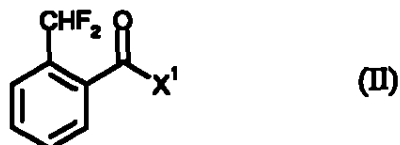
174
135

de una a cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes.

3.- Procedimiento para la obtención de difluormetilbenzoanilidas de la fórmula

(I), caracterizado porque

a) se hacen reaccionar derivados de difluormetilbenzoilo de la fórmula (II)

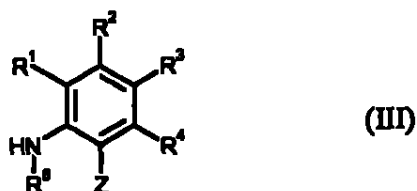


5

en la que

X¹ significa cloro o hidroxilo,

con derivados de anilina de la fórmula (III)



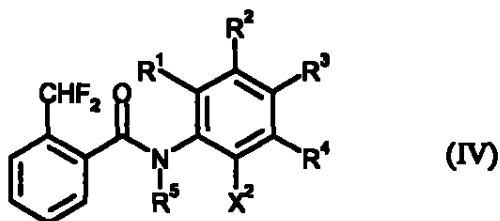
10

en la que R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y Z tienen los significados indicados en la reivindicación 1,

en caso dado en presencia de un catalizador, en caso dado en presencia de un agente de condensación, en caso dado en presencia de un agente aceptor de ácido y en caso dado en presencia de un diluyente,

15 o

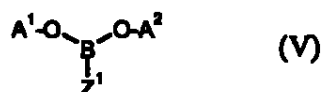
b) se hacen reaccionar halógeno-difluormetilbenzoanilidas de la fórmula (IV)



en la que

35-
136

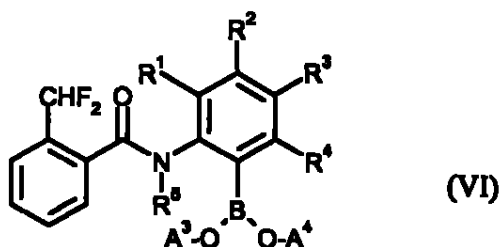
R^1, R^2, R^3, R^4 y R^5 tienen los significados indicados en la reivindicación 1, y X^2 significa cloro, bromo, yodo o sulfonato de trifluórmethyl, con derivados del ácido borónico de la fórmula (V)



5 en la que Z^1 tiene el significado indicado en la reivindicación 1 y A^1 y A^2 significan respectivamente hidrógeno o en conjunto significan tetrametiletileno, en presencia de un catalizador, en caso dado en presencia de un agente aceptor de ácido y en caso dado en presencia de un diluyente,

o

c) se hacen reaccionar derivados de la difluórmethylbenzamida del ácido borónico de la fórmula (VI)



15 en la que R^1, R^2, R^3, R^4 y R^5 tienen los significados indicados en la reivindicación 1, y A^3 y A^4 significan, respectivamente hidrógeno o en conjunto significan tetrametiletileno, con derivados de fenilo de la fórmula (VII)

20 X^2-Z^1 (VII)

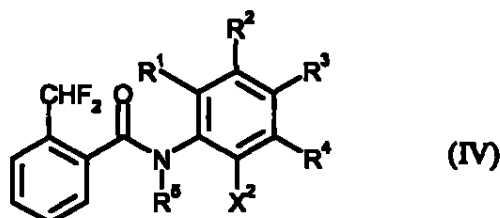
en la que Z^1 tiene el significado indicado en la reivindicación 1 y

- 90 -

X^3 significa cloro, bromo, yodo o sulfonato de trifluórmétilo, en presencia de un catalizador, en caso dado en presencia de de un agente aceptor de ácido y en caso dado en presencia de de un diluyente,

o

- 5 d) se hacen reaccionar halógeno-difluórmétilbenzoanilidas de la fórmula (IV)

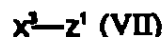


en la que

R^1, R^2, R^3, R^4 y R^5 tienen los significados indicados en la reivindicación 1, y

X^2 significa cloro, bromo, yodo o sulfonato de trifluórmétilo,

- 10 con derivados de fenilo de la fórmula (VII)



en la que

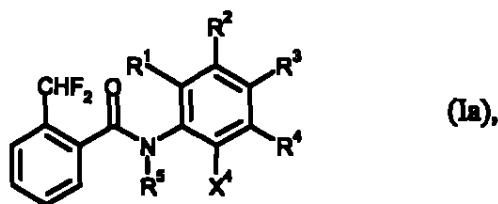
Z^1 tiene el significado indicado en la reivindicación 1 y

X^3 significa cloro, bromo, yodo o sulfonato de trifluórmétilo,

- 15 en presencia de un catalizador de paladio o de níquel y en presencia de de 4,4,4',4',5,5,5',5'-octametil-2,2'-bis-1,3,2-dioxaborolano, en caso dado en presencia de de un agente aceptor de ácido y en caso dado en presencia de de un diluyente,

o

- e) se hidrogenan difluórmétilbenzoanilidas de la fórmula (Ia)



en la que

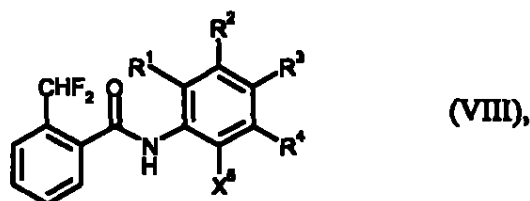
R^1, R^2, R^3, R^4 y R^5 tienen los significados indicados en la reivindicación 1 y

X^4 significa alquenilo con 2 a 20 átomos de carbono o alquinilo con 2 a 20 átomos de carbono substituidos respectivamente, en caso dado, una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte cicloalquilo, por su lado, en caso dado por halógeno y/o por C_1 - C_4 -alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

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

o

f) se deshidratan hidroxialquil-difluórmethylbenzoanilidas de la fórmula (VIII)



en la que

R^1, R^2, R^3, R^4 y R^5 tienen los significados indicados en la reivindicación 1 y

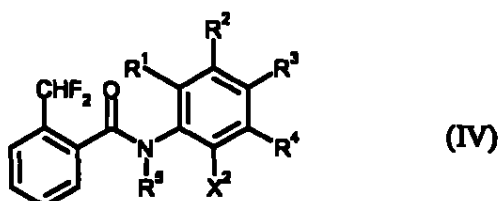
X^5 significa hidroxialquilo con 2 a 20 átomos de carbono, substituido, adicionalmente, una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno y/o por C_3 - C_6 -cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte cicloalquilo, por su lado, en caso dado por halógeno y/o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

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

o

139

g) se hacen reaccionar halógeno-difluórmethylbenzoanilidas de la fórmula (IV)



en la que

R^1, R^2, R^3, R^4 y R^5 tienen los significados indicados en la reivindicación 1, y

5 X^2 significa cloro, bromo, yodo o sulfonato de trifluórmethyl,

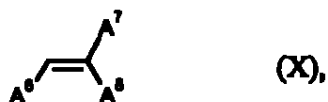
con un alquino de la fórmula (IX)



en la que

10 A^5 significa alquilo con 2 a 18 átomos de carbono, sustituido, en caso dado, una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte cicloalquilo, por su lado, en caso dado por halógeno y/o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

o con un alqueno de la fórmula (X)



15

en la que

20 A^6, A^7 y A^8 significan, independientemente entre sí hidrógeno o alquilo substituido en caso dado una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte cicloalquilo, por su lado, en caso dado por halógeno y/o por C_1 - C_4 -alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y sin que sobrepase de 20 el número total de átomos de carbono de la parte de la

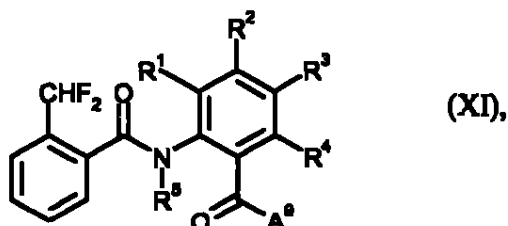
- 93 -

molécula de cadena abierta,

en caso dado en presencia de de un diluyente, en caso dado en presencia de de un agente aceptor de ácido y en presencia de uno o de varios catalizadores,

o

5 h) se hacen reaccionar cetonas de la fórmula (XI)



en la que

R^1, R^2, R^3, R^4 y R^5 tienen los significados indicados en la reivindicación 1 y

10 A^9 significa hidrógeno o alquilo con 1 a 18 átomos de carbono sustituido en caso dado una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte cicloalquilo, por su lado, en caso dado por halógeno y/o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

con un compuesto del fósforo de la fórmula general (XII)



en la que

20 A^{10} significa alquilo con 1 a 18 átomos de carbono sustituido, en caso dado, una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte cicloalquilo, por sui lado, en caso dado por halógeno y/o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

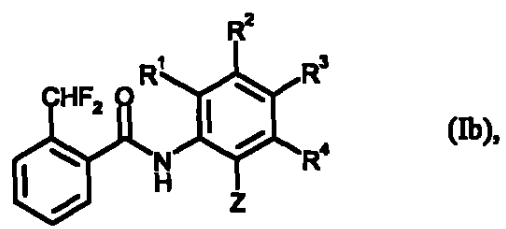
P_x significa un agrupamiento $-P^+(C_6H_5)_3 Cl^-$, $-P^+(C_6H_5)_3 Br^-$, $-P^+(C_6H_5)_3 I^-$, $-P(=O)(OCH_3)_3$ o $-P(=O)(OC_2H_5)_3$,

146
141

en caso dado en presencia de un diluyente,

o

i) se hacen reaccionar difluormetilbenzoanilidas de la fórmula (Ib)



5

en la que

R^1, R^2, R^3, R^4 y Z tienen los significados indicados en la reivindicación 1 con un halogenuro de la fórmula (XIII)



en la que

10

R^{5-1} significa alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alquilsulfinilo con 1 a 6 átomos de carbono, alquilsulfonilo con 1 a 6 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono; halógenoalquilo con 1 a 6 átomos de carbono, halógenoalquiltio con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilsulfinilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógeno-alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenocicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo, formil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (alquilo con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono; (halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (halógenoalcoxi con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-

15

20

142

- 95 -

alquilo con 1 a 3 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 7 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo, (alquilo con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 6 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo, (halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (halógenoalcoxi con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-halógenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 13 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo;

5

10

$-\text{COR}^6, -\text{CONR}^7\text{R}^8 \text{ o } -\text{CH}_2\text{NR}^9\text{R}^{10},$

$\text{R}^6, \text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^9 \text{ y } \text{R}^{10}$ tienen los significados indicados en la reivindicación 1 y X^6 significa cloro, bromo o yodo,

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

4.- Agentes para la lucha contra los microorganismos indeseados, caracterizados porque tienen un contenido en, al menos, una difluórmethylbenzoanilida de la fórmula (I), de conformidad con la reivindicación 1, además de agentes extendedores y/o productos tensioactivos.

15

5.- Empleo de las difluórmethylbenzoanilidas de la fórmula (I), de conformidad con la reivindicación 1, para la lucha contra los microorganismos indeseados.

20 6.- Procedimiento para la lucha contra los microorganismos indeseados, caracterizado porque se aplican difluórmethylbenzoanilidas de la fórmula (I), de conformidad con la reivindicación 1, sobre los microorganismos y/o sobre su medio ambiente.

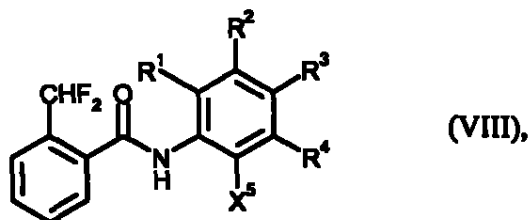
7.- Procedimiento para la obtención de agentes para la lucha contra los microorganismos indeseados, caracterizado porque se mezclan difluórmethylbenzoanilidas de la fórmula (I), de conformidad con la reivindicación 1, con agentes extendedores y/o

25

142
143

con productos tensioactivos.

8.- Hidroxialquil-difluormetilbenzoanilidas de la fórmula (VIII)



en la que

- 5 R^1, R^2, R^3, R^4 y R^5 tienen los significados indicados en la reivindicación 1,
 X^5 significa hidroxialquilo con 2 a 20 átomos de carbono sustituido,
 adicionalmente, una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes,
 por halógeno y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo
 estar substituida la parte cicloalquilo, por su lado, en caso dado por
 10 halógeno y/o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

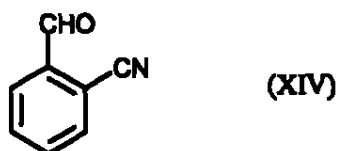
9.- Derivados de difluormetilbenzoilo de la fórmula (II)



en la que

X^1 significa cloro o hidroxilo.

- 15 10.- Procedimiento para la obtención de derivados de difluormetilbenzoilo de la
 fórmula (II), de conformidad con la reivindicación 9, caracterizado porque
 se hacen reaccionar ésteres el 2-formil-benzonitrilo de la fórmula (XIV)



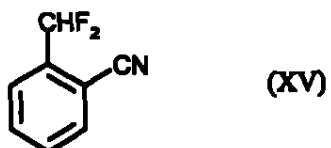
en una primera etapa con trifluoruro de (dimetilamino)azufre en presencia de un

~~143~~
144

- 97 -

diluyente,

y el 2.difluórmetil-benzonitrilo de la fórmula (XV), obtenido de este modo



se hace reaccionar, en una segunda etapa, con una base,

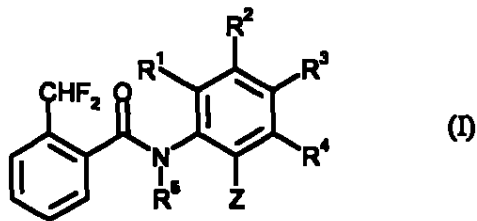
5 y este ácido se hace reaccionar, en una tercera etapa, en caso dado, con un agente de cloración, en presencia de un diluyente, para dar el correspondiente cloruro de acilo.

104
145

- 98 -

RESUMEN

Nuevas difluormetilbenzoanilidas de la fórmula (I)



5 en la que

R¹, R², R³ y R⁴, R⁵ y Z tienen los significados indicados en la descripción, varios procedimientos para la obtención de estos productos y su empleo para la lucha contra microorganismos indeseados, así como nuevos productos intermedios y su obtención.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No.
PCT/EP2004/005067

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C233/65 C07C233/66 C07C233/77 C07C63/06 C07C63/10
C07C51/08 A01N37/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 53 135949 A (NIPPON NOHYAKU CO LTD) 28 November 1978 (1978-11-28) the whole document	1-8
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0030, no. 11 (C-035), 30 January 1979 (1979-01-30) & JP 53 135949 A (NIPPON NOHYAKU CO LTD), 28 November 1978 (1978-11-28) abstract	1-8
Y	WO 98/03500 A (BUSCHHAUS HANS ULRICH ; ERDELEN CHRISTOPH (DE); KRUEGER BERND WIELAND) 29 January 1998 (1998-01-29) page 9, line 13 - line 17; claims 1-6; table 1	1-8



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 September 2004

Date of mailing of the international search report

10/09/2004

Name and mailing address of the ISA:

European Patent Office, P.B. 5818 Patentkan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Rufet, J

C.(Fortsetzung) ALS WESSENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 589 301 A (BASF AG) 30. März 1994 (1994-03-30) Ansprüche 1-8	1-8
Y	EP 0 824 099 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 18. Februar 1998 (1998-02-18) Ansprüche 1-19	1-8
Y	EP 0 545 099 A (BASF AG) 9. Juni 1993 (1993-06-09) in der Anmeldung erwähnt Seite 8 - Seite 9; Ansprüche 1-11	1-8
A	FR 2 369 252 A (INST NAT RECH CHIMIQUE) 26. Mai 1978 (1978-05-26) Seite 4, Zeile 7 - Zeile 10; Beispiele 12,20,25,26	9,10
A	MARKOVSKII L N ET AL: "Application of dialkylaminosulfur trifluorides in the synthesis of fluoroorganic compounds" SYNTHESIS, GEORG THIEME VERLAG, STUTTGART, DE, Bd. 73, Nr. 12, 1. Dezember 1973 (1973-12-01), Seiten 787-789, XP002085446 ISSN: 0039-7881 das ganze Dokument	10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Serial Application No

PCT/EP2004/005067

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 53135949	A	28-11-1978	JP 1297099 C	20-01-1986
			JP 60021135 B	25-05-1985
WO 9803500	A	29-01-1998	DE 19629828 A1	29-01-1998
			AU 3444197 A	10-02-1998
			BR 9710400 A	17-08-1999
			CN 1226244 A	18-08-1999
			WO 9803500 A1	29-01-1998
			EP 1443045 A1	04-08-2004
			EP 0915868 A1	19-05-1999
			HU 9903691 A2	28-04-2000
			JP 2000516917 T	19-12-2000
			RU 2194704 C2	20-12-2002
			US 2003078287 A1	24-04-2003
			US 6319940 B1	20-11-2001
			US 6534532 B1	18-03-2003
EP 0589301	A	30-03-1994	DE 4231517 A1	24-03-1994
			AT 219771 T	15-07-2002
			AU 669732 B2	20-06-1996
			AU 4742293 A	31-03-1994
			CA 2105503 A1	22-03-1994
			DE 59310290 D1	01-08-2002
			DK 589301 T3	22-07-2002
			EP 0589301 A1	30-03-1994
			ES 2179047 T3	16-01-2003
			HU 68762 A2	28-07-1995
			IL 106849 A	28-01-2001
			JP 3530554 B2	24-05-2004
			JP 6199803 A	19-07-1994
			NZ 248694 A	28-03-1995
			PT 589301 T	29-11-2002
			US 5438070 A	01-08-1995
EP 0824099	A	18-02-1998	CA 2213111 A1	15-02-1998
			CN 1338452 A	06-03-2002
			CN 1178791 A , B	15-04-1998
			DE 69708004 D1	13-12-2001
			DE 69708004 T2	18-04-2002
			EP 0824099 A1	18-02-1998
			ES 2164972 T3	01-03-2002
			JP 10310577 A	24-11-1998
			US 5965774 A	12-10-1999
			US 5914344 A	22-06-1999
EP 0545099	A	09-06-1993	AT 149487 T	15-03-1997
			AU 656243 B2	27-01-1995
			AU 2855492 A	27-05-1993
			CA 2081935 A1	23-05-1993
			CZ 9203448 A3	13-10-1993
			CZ 289478 B6	16-01-2002
			DE 59208113 D1	10-04-1997
			DK 545099 T3	24-03-1997
			EP 0545099 A2	09-06-1993
			ES 2098421 T3	01-05-1997
			GR 3023336 T3	29-08-1997
			HU 62861 A2	28-06-1993
			IL 103614 A	24-04-1998

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0545099	A		JP 3202079 B2	27-08-2001
			JP 5221994 A	31-08-1993
			JP 2001253802 A	18-09-2001
			JP 2001316210 A	13-11-2001
			KR 267518 B1	16-10-2000
			NZ 245194 A	27-02-1996
			PL 296677 A1	18-10-1993
			SK 344892 A3	08-03-1995
			US 5480897 A	02-01-1996
			US 5556988 A	17-09-1996
			US 5589493 A	31-12-1996
			US 5330995 A	19-07-1994
			ZA 9208977 A	19-05-1994
FR 2369252	A	26-05-1978	FR 2369252 A1	26-05-1978

INTERNATI NALER RECHERCHENBERICHT

In ☐ nationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/005067

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C233/65 C07C233/66 C07C233/77 C07C63/06 C07C63/10
C07C51/08 A01N37/18

148

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfung (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfung gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beiz. Anspruch Nr.
Y	JP 53 135949 A (NIPPON NOHYAKU CO LTD) 28. November 1978 (1978-11-28) das ganze Dokument	1-8
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 0030, Nr. 11 (C-035), 30. Januar 1979 (1979-01-30) & JP 53 135949 A (NIPPON NOHYAKU CO LTD), 28. November 1978 (1978-11-28) Zusammenfassung	1-8
Y	WO 98/03500 A (BUSCHHAUS HANS ULRICH ; ERDELEN CHRISTOPH (DE); KRUEGER BERND WIELAND) 29. Januar 1998 (1998-01-29) Seite 9, Zeile 13 - Zeile 17; Ansprüche 1-6; Tabelle 1	1-8
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelsfrei erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen in Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

a Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. September 2004

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

10/09/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentamt 2
NL - 2280 HV RijswijkTel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 apo nl,
Fax (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Beauftragter

Rufet. J

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 589 301 A (BASF AG) 30 March 1994 (1994-03-30) claims 1-8	1-8
Y	EP 0 824 099 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 18 February 1998 (1998-02-18) claims 1-19	1-8
Y	EP 0 545 099 A (BASF AG) 9 June 1993 (1993-06-09) cited in the application page 8 - page 9; claims 1-11	1-8
A	FR 2 369 252 A (INST NAT RECH CHIMIQUE) 26 May 1978 (1978-05-26) page 4, line 7 - line 10; examples 12,20,25,26	9,10
A	MARKOVSKII L N ET AL: "Application of dialkylaminosulfur trifluorides in the synthesis of fluoroorganic compounds" SYNTHESIS, GEORG THIEME VERLAG. STUTTGART, DE, vol. 73, no. 12, 1 December 1973 (1973-12-01), pages 787-789, XP002085446 ISSN: 0039-7881 the whole document	10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In dieses Aktenzeichen

PC1/EP2004/005067

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 53135949	A	28-11-1978	JP 1297099 C	20-01-1986
			JP 60021135 B	25-05-1985
WO 9803500	A	29-01-1998	DE 19629828 A1	29-01-1998
			AU 3444197 A	10-02-1998
			BR 9710400 A	17-08-1999
			CN 1226244 A	18-08-1999
			WO 9803500 A1	29-01-1998
			EP 1443045 A1	04-08-2004
			EP 0915868 A1	19-05-1999
			HU 9903691 A2	28-04-2000
			JP 2000516917 T	19-12-2000
			RU 2194704 C2	20-12-2002
			US 2003078287 A1	24-04-2003
			US 6319940 B1	20-11-2001
			US 6534532 B1	18-03-2003
EP 0589301	A	30-03-1994	DE 4231517 A1	24-03-1994
			AT 219771 T	15-07-2002
			AU 669732 B2	20-06-1996
			AU 4742293 A	31-03-1994
			CA 2105503 A1	22-03-1994
			DE 59310290 D1	01-08-2002
			DK 589301 T3	22-07-2002
			EP 0589301 A1	30-03-1994
			ES 2179047 T3	16-01-2003
			HI 68762 A2	28-07-1995
			IL 106849 A	28-01-2001
			JP 3530554 B2	24-05-2004
			JP 6199803 A	19-07-1994
			NZ 248694 A	28-03-1995
			PT 589301 T	29-11-2002
			US 5438070 A	01-08-1995
EP 0824099	A	18-02-1998	CA 2213111 A1	15-02-1998
			CN 1338452 A	06-03-2002
			CN 1178791 A ,B	15-04-1998
			DE 69708004 D1	13-12-2001
			DE 69708004 T2	18-04-2002
			EP 0824099 A1	18-02-1998
			ES 2164972 T3	01-03-2002
			JP 10310577 A	24-11-1998
			US 5965774 A	12-10-1999
			US 5914344 A	22-06-1999
EP 0545099	A	09-06-1993	AT 149487 T	15-03-1997
			AU 656243 B2	27-01-1995
			AU 2855492 A	27-05-1993
			CA 2081935 A1	23-05-1993
			CZ 9203448 A3	13-10-1993
			CZ 289478 B6	16-01-2002
			DE 59208113 D1	10-04-1997
			DK 545099 T3	24-03-1997
			EP 0545099 A2	09-06-1993
			ES 2098421 T3	01-05-1997
			GR 3023336 T3	29-08-1997
			HU 62861 A2	28-06-1993
			IL 103614 A	24-09-1998

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0545099 A		JP 3202079 B2	27-08-2001
		JP 5221994 A	31-08-1993
		JP 2001253802 A	18-09-2001
		JP 2001316210 A	13-11-2001
		KR 267518 B1	16-10-2000
		NZ 245194 A	27-02-1996
		PL 296677 A1	18-10-1993
		SK 344892 A3	08-03-1995
		US 5480897 A	02-01-1996
		US 5556988 A	17-09-1996
		US 5589493 A	31-12-1996
		US 5330995 A	19-07-1994
		ZA 9208977 A	19-05-1994
FR 2369252 A	26-05-1978	FR 2369252 A1	26-05-1978

**CORRECTED
VERSION**

PATENT COOPERATION TREATY

PCT/EP2004/005067

AUSL-Gr. 150
D. Nawak

PCT-

From the INTERNATIONAL BUREAU

**NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE**

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

To:

BAYER CROPSCIENCE
AKTIENGESELLSCHAFT
Law and Patents
Patents and Licensing
Kaiser-Wilhelm-Allee
51368 Leverkusen
Germany

Bayer AG
Bayer Business Services
Law and Patents

27. Aug. 2004

EINGANG

Date of mailing (day/month/year)

18 August 2004 (18.08.2004)

Applicant's or agent's file reference

BCS033009-WO

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.

PCT/EP2004/005067

International filing date (day/month/year)

12 May 2004 (12.05.2004)

1. The following indications appeared on record concerning:



the applicant



the inventor



the agent



the common representative

Name and Address

DUNKEL, Ralf
Krischer Str. 22
40789 Monheim
Germany

State of Nationality

DE

State of Residence

DE

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

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

DUNKEL, Ralf
Krischer Str. 22
40789 Monheim
Germany

State of Nationality

DE

State of Residence

DE

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

The person identified in Box 2 should be added to the record as applicant for the United States of America only and inventor for all designated states.

4. A copy of this notification has been sent to:



the receiving Office



the designated Offices concerned



the International Searching Authority



the elected Offices concerned



the International Preliminary Examining Authority



other:

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 338.70.80

Authorized officer

Alexandre BOUVIER (Fax 338-7080)

Telephone No. (41-22) 338 8785



FORMATO DE DIGITALIZACION
RELACION DE ANEXOS



Royal
Technologies S.A.
Servicios de Tecnología y Soporte

151

Expediente No		No de Follo
Item	05117738. No de unidades	✓
1	CD	
2	DVD	
3	REVISTA	
4	LIBRO	
5	PERIODICO	
6	DISQUETES	
7	SOBRE DE MANILA	
8	SOBRE BLANCO TAMANO CARTA	
9	SOBRE BLANCO TAMANO OFICIO	✓
10	OTROS:	
Observaciones: arte final		

152
SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 05117720 00000000
Fecha (AMH): 2005-11-21 16:57:51
Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NULCI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 05 - 87,642
FECHA : NOVIEMBRE 15 DE 2005

***** C O N S I G N A C I O N *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	27496710	15/11/2005	56,100,000.00

***** C O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
1		TRANITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	443,000.00
		TOTAL :	\$ 443,000.00

MON: CUATROCIENTOS CUARENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Cdo 13549- 841-0350

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION 	()	()
- Indicación de que se solicita la concesión de una patente.	()	
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	
- Descripción de la invención.	()	
- Dibujos de ser estos pertinentes.	()	
- Comprobante de Pago de las tasas establecidas.	()	
COMPLETA 	INCOMPLETA ()	()
DISEÑO INDUSTRIAL ()		
- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud.	()	()
- Representación gráfica o fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño.	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()
ESQUEMA DE TRAZADO ()		
- Indicación de que solicita el registro de un Esquema de trazado.	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud.	()	()
- Representación gráfica del esquema de trazado.	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas.	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()

Firma Responsable:

Fecha:

154 ~~154~~

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCI

Bogotá,
2020

Doctor(a)
FERRERO EMILIO
Apoderado(a) y/o Representante de
BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSHAFT

REFERENCIA	Radicación No.	5 117738
	Solicitud internacional	EP2004/005067
	Fecha inicio fase nacional	21/12/2005
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	13690

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. (Art. 26-k) Decisión 486.

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 Unica No.10 de 2001.


CLARA DE JAIMÉS
Jefe de la división de Nuevas Creaciones (E)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha _____
adpa11 23 DIC. 2005