Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCIÓN

21. **EXPEDIENTE No.** 06-42086

54. **TÍTULO** DERIVADOS DEL ACIDO TETRAMICO SUBSTITUIDOS POR 2-HALOGENO-6-ALQUIL-FENILO

51. **CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL** C07D207/38, 487/04, C07C233/45, C07C255/61, A01N 43/36, 43/90.

71. **SOLICITANTE** BAYER CROPSCEINCE AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO MONHEIM, REPUBLICA FEDERAL DE ALEMANIA

74. **APODERADO** EMILIO FERRERO
C.C. 438.019 de Usaquén

22. **BOGOTÁ, D. C.,**

(FORMA P-10)

90971 -Imprenta nacional de Colombia- 2004

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 06-042085- -00000-0000 Fec: 2006-05-04 17:41:30
Dep: 2020 NUECREACIONES
Tra: 11 PATENTEIYII Eve 378 FASENACIONALI
Act 411 PRESENTACION Folios: 268

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL 05-06-06

1 SOLICITUD DE:

☒ 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 O 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. **Reiner FISCHER**
Nelly-Sachs-Str. 23,
Monheim- 40789
República Federal de Alemania.

2. **Stefan LEHR**
Sulzbacher Str. 115
Liederbach- 65835
República Federal de Alemania

3. **Dieter FEUCHT**
Am Burggraben 7a,
Eschborn- 65760
República Federal de Alemania

4. **Peter LÖSEL**
Lohrstr. 90a,
Leverkusen-Hitdorf - 51371
República Federal de Alemania

5. **Olga MALSAM**
Vor dem Klosterhof 19,
Röstrath- 51503
República Federal de Alemania

6. **Guido BOJACK**
Hofäckerstr. 23,
Wiesbaden- 65207
República Federal de Alemania

7. **Thomas AULER**
RossLenbruch 44,
LeichLingen- 42799
República Federal de Alemania

8. **Martin Jeffrey HILLS**
Am Itzelgrund 5b,
Idstein- 65510
República Federal de Alemania

9. **Heinz KEHNE**
Iltisweg 7a,
Hofheim- 65719
República Federal de Alemania

10. **Christopher Hugh ROSINGER**
Am Hochfeld 33,
Hofheim am Taun- 65719
República Federal de Alemania

5 PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/EP2004/012444 Fecha: 4 de noviembre de 2004
Publicación Internacional No. WO 2005/044791 A3 Fecha: 19 de mayo de 2005

6 Título (54)

DERIVADOS DEL ACIDO TETRAMICO SUBSTITUIDOS POR 2-HALOGENO-6-ALQUIL-FENILO

7 **Clasificación Internacional (51)** C07D 207/38

8 **Prioridad** SI☒ NO☐	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
	DE	5 de noviembre de 2003	103 51 647.6

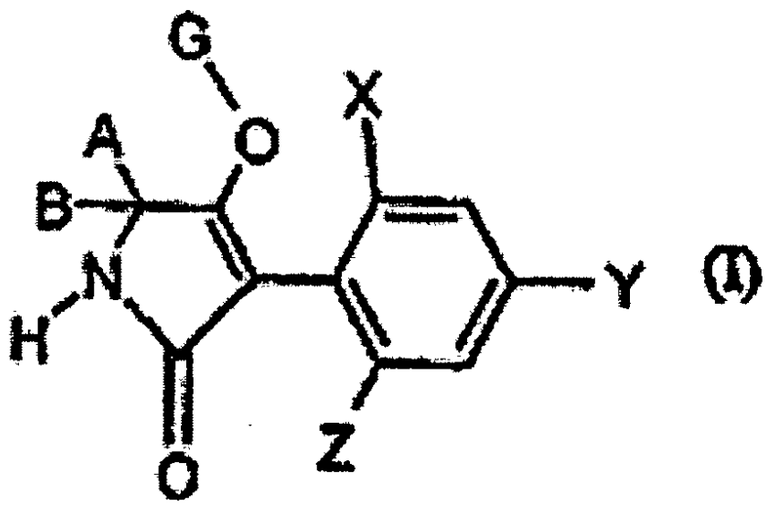
9 **Comprobante de pago No.:** 06-30,905 **Fecha:** 24 de abril de 2006

10 **Anexos:**

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por $ 463.000.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

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



(I)

12 Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERRERO

FIRMA : _____

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

FCC

4

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2005/044791 A3

   Descripción:

   Páginas 124 en el idioma original

   Páginas 151 en español

   Reivindicaciones: Número (s) 19

   Figuras: Número (s)

2. ☒ **Forma PCT/ISA/210.** Informe de Búsqueda Internacional.
3. ☒Extracto de publicación.

NO SE PRESENTARON MODIFICACIONES EN LA FASE INTERNACIONAL

5

CAVELIER
ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTA, 8 - COLOMBIA

179

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.

13549
J0966

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 obedecimiento 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 abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely 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 can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact of its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall vest 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,

COMO NOTARIO SESENTA DEL CIRCULO
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
11 ABR 2006
JUAN MANUEL BOTERO MEDINA

© CAVELIER ABOGADOS

...istrativo, contencioso administrativo y judicial, así como los ...nales 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

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

11 ABR 2006

JUAN MANUEL OTERO MEDINA
NOTARIO

© CAVELIER ABOGADOS

TENTICACION NOTARIAL (SOCIEDAD)

ascrito 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 - The Notary Public
(Firma-sello) (Signature-seal)

DIRK HEIDERHOFF
NOTAR IN LEVERKUSEN

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
12 ABR 2006
JUAN MANUEL BUTERO MEDINA
NOTARIO

URNr. 242/2003

Ich beglaubige 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 12. Februar 2003

Notar

COMO NOTARIO SEGUNDO DEL CIRCULO DE BOGOTA, DOY FE QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
11 ABR 2006
JUAN MANUEL BOTERO MEDINA
NOTARIO

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
5. in Köln 6. am 17. FEB. 2003

7. durch den Vizepräsidenten des Landgerichts Köln
8. unter Nr. 482/03
9. Stempel/~~Siegel~~:
10. Unterschrift:
    Caliebe

Der Präsident des Landgerichts Köln

CONO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
11 ABR 2006
JUAN MANUEL BOTERO MEDINA
NOTARIO

10,-
10,-
Geb § 190 EUR 13,-
538
38,08

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

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
11 ABR 2006
JUAN MANUEL BOTERO MEDINA
NOTARIO

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 - INGLES – INGLES - 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:

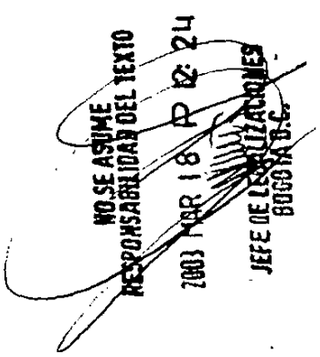
Apostilla expedida por Alemania y certificado el 17 de febrero de 2003 bajo el número **482/03**.

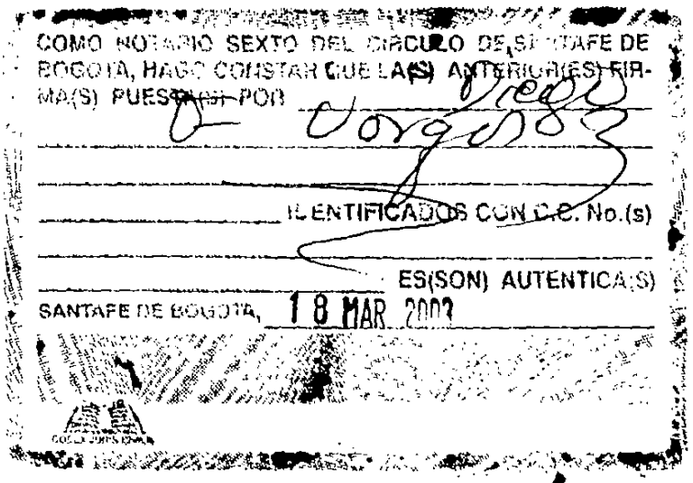
Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en esta oficina para su confrontación.

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

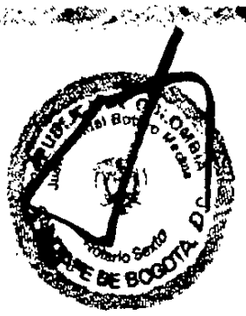
DIEGO F. VARGAS Z.
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLES – INGLES - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

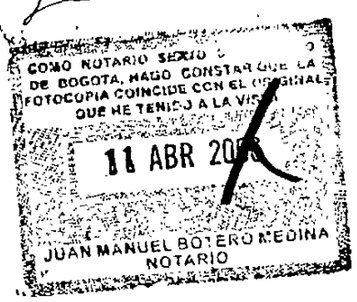
COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE BOGOTA HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
11 ABR 2006
JUAN MANUEL BOTERO MEDINA
NOTARIO


NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO
2003 MAR 18 P 12:24
JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTA D.C.


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


MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES
208992
CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS


Notario Sexto
DE BOGOTA, D.C.


COMO NOTARIO SEXTO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA
11 ABR 2003
JUAN MANUEL BOTERO MEDINA
NOTARIO

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 certificació de existencia de la sociedad por el notario de Leverkusem, Dirk Heiderhoff.

Fdo.: firma ilegible

Sello redondo en tinta:

Dirk Heiderhoff, notario de Leverkusen

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

11 ABR 2006

JUAN MANUEL BOTERO MEDINA
NOTARIO

LUZ ARRIAGA DE HERBER
TRADUCTORA OFICIAL
Resolución [illegible] Justicia

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

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
11 ABR 2006
JUAN MANUEL BOTERO MEDINA
NOTARIO

Costas
Art. 141, 154 KostO
Valor EUROS 3.000,-
Derechos Art. 32,45 EUROS 10,-

LUIZ ALBERTO DE NEHBER
Registrador Notarial Colombiano

Derechos Art. 58	EUROS 10,-
Derechos Art. 150	Euros 13,-
IVA	EUROS 5,28
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 en

   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 10. Firma

El Presidente del Fdo.: firma legible

Tribunal Regional de Colonia

COMO NOTARIO SEGO DE CIRCULO DE BOGOTÁ HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA

11 ABR 2006

JUAN MANUEL ROTERO MEDINA

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 ANDIACA DE HERRERA
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
Resolución No 555 Minjusticia

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE ESTA(S) ANTERIOR(ES) FIRMA(S) PUESTA(S) POR

IDENTIFICADOS CON C.C. No.(s)

ES(SON) AUTENTICA(S)

SANTAFE DE BOGOTA, 18 MAR 2003

NO SE ASUME RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

18 MAR 12:24

JEFE DE LEGALIZACIONES BOGOTA D.C.

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

208993

CUYA FIRMA APARECE EN EL DOCUMENTO DESEMPEÑA LAS FUNCIONES INDICADAS

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

10 ABR 2006

JUAN MANUEL BOTERO 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
19. Mai 2005 (19.05.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/044791 A3

not Sk

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C07D 207/38, 487/04, 207/16, C07C 233/45, 255/61, A01N 43/36, 43/90 // (C07D 487/04, 209:00, 209:00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/012444

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. November 2004 (04.11.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 51 647.6 5. November 2003 (05.11.2003) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **FISCHER, Reiner** [DE/DE]; Nelly-Sachs-Str. 23, 40789 Monheim (DE). **LEHR, Stefan** [DE/DE]; Frankfurter Allee 8a, 65835 Liederbach (DE). **FEUCHT, Dieter** [DE/DE]; Am Burggraben 7a, 65760 Eschborn (DE). **LÖSEL, Peter** [GB/DE]; Lohrstr. 90a, 51371 Leverkusen-Hitdorf (DE). **MALSAM, Olga** [DE/DE]; Vor dem Klosterhof 19, 51503 Rösrath (DE). **BOJACK, Guido** [DE/DE]; Hofäckerstr. 23, 65207 Wiesbaden (DE). **AULER, Thomas** [DE/DE]; Bonner Str. 15, 65812 Bad Soden (DE). **HILLS, Martin Jeffrey** [GB/DE]; Am Itzelgrund 5b, 65510 Idstein (DE). **KEHNE, Heinz** [DE/DE]; Iltisweg 7a, 65719 Hofheim (DE). **ROSINGER, Christopher Hugh** [GB/DE]; Am Hochfeld 33, 65719 Hofheim am Taun (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT**; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (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.

(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), eurasisches (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, IS, 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).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht*

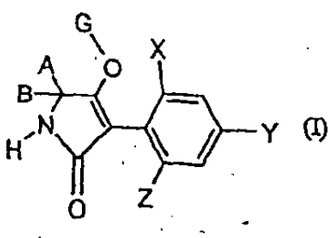
— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 11. August 2005

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

(54) Title: 2-HALOGEN-6-ALKYL-PHENYL-SUBSTITUTED TETRAMIC ACID DERIVATIVES

(54) Bezeichnung: 2-HALOGEN-6-ALKYL-PHENYL-SUBSTITUIERTE TETRAMSÄURE-DERIVATE



(I)

(57) **Abstract:** The invention relates to the novel 2-halogen-6-alkyl-phenyl substituted spirocyclic tetramic acid derivatives of formula (I), wherein A, B, D, G, X, Y and Z are defined as above. The invention also relates to several methods and intermediate products for producing the same and to their use as pesticides and/or herbicides, and to selective herbicides that contain 2-halogen-6-alkyl-phenyl substituted spirocyclic tetramic acid derivatives of formula (I) and at least one compound that improves cultivated plant tolerance.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft neue 2-Halogen-6-alkyl-phenyl substituierte spirocyclische Tetramsäure-Derivate der Formel (I), in welcher A, B, D, G, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, mehrere Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und/oder Herbizide, sowie selektiv herbizide Mittel, die 2-Halogen-6-alkyl-phenyl substituierte spirocyclische Tetramsäure-Derivate der Formel (I) einerseits und zumindest eine die Kulturpflanzenverträglichkeit verbessernde Verbindung andererseits enthalten.

WO 2005/044791 A3

2-Halogen-6-alkyl-phenyl substituierte Tetramsäure-Derivate

Die Erfindung betrifft neue 2-Halogen-6-alkyl-phenylsubstituierte Tetramsäure-Derivate, mehrere Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und/oder Herbizide. Die Erfindung betrifft außerdem neue selektiv-herbizide Wirkstoffkombinationen, die 2-Halogen-6-alkyl-phenylsubstituierte spirocyclische Tetramsäure-Derivate einerseits und zumindest eine die Kulturpflanzenverträglichkeit verbessernde Verbindung andererseits enthalten und mit besonders gutem Erfolg zur selektiven Unkrautbekämpfung mit verschiedenen Nutzpflanzenkulturen verwendet werden können.

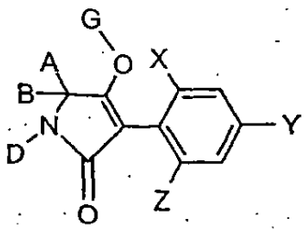
Von 3-Acyl-pyrrolidin-2,4-dionen sind pharmazeutische Eigenschaften vorbeschrieben (S. Suzuki et al. Chem. Pharm. Bull. 15 1120 (1967)). Weiterhin wurden N-Phenylpyrrolidin-2,4-dione von R. Schmierer und H. Mildenberger (Liebigs Ann. Chem. 1985, 1095) synthetisiert. Eine biologische Wirksamkeit dieser Verbindungen wurde nicht beschrieben.

In EP-A-0 262 399 und GB-A-2 266 888 werden ähnlich strukturierte Verbindungen (3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione) offenbart, von denen jedoch keine herbizide, insektizide oder akarizide Wirkung bekannt geworden ist. Bekannt mit herbizider, insektizider oder akarizider Wirkung sind unsubstituierte, bicyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-355 599 und EP-A-415 211) sowie substituierte monocyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-377 893 und EP-A-442 077).

Weiterhin bekannt sind polycyclische 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-442 073) sowie 1H-Arylpyrrolidin-dion-Derivate (EP-A-456 063, EP-A-521 334, EP-A-596 298, EP-A-613 884, EP-A-613 885, WO 94/01 997, WO 95/26954, WO 95/20 572, EP-A 0 668 267, WO 96/25 395, WO 96 35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/36 868, WO 97/43275, WO/98/05638, WO 98/06721, WO 98/25928, WO 99/16748, WO 99/24437, WO 99/43649, WO 99/48869, WO 99/55673, WO 01/09092, WO 01/17972, WO 01/23354, WO 01/74770 und WO 03/013249).

Die Wirksamkeit und Wirkungsbreite dieser Verbindungen ist jedoch insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen und Konzentrationen nicht immer voll zufriedenstellend. Weiterhin ist die Pflanzenverträglichkeit der bekannten Verbindungen nicht immer ausreichend.

Es wurden nun neue Verbindungen der Formel (I)



(I)

gefunden,

in welcher

X für Halogen steht,

Y für Alkyl steht und

Z für C_2-C_6-Alkyl steht,

und wenn

G für Wasserstoff (a) steht, dann steht

A für Wasserstoff, C_2-C_8-Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl,

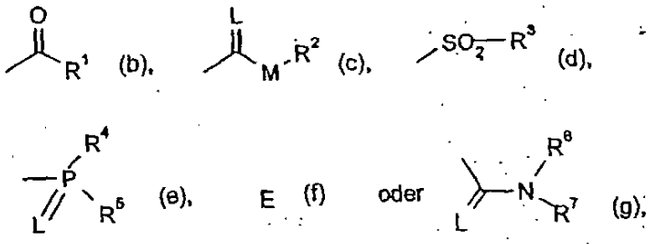
B für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl,

D für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl,

A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenen im A,D-Teil unsubstituierten oder substituierten Cyclus,

und wenn

G für eine der Gruppen



steht, worin

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht,

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

dann steht

R^1 für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl oder Heterocyclyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Phenylalkenyl oder Hetaryl,

R^2 für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl,

R^3, R^4 und R^5 unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio oder Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio,

R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl stehen, oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls Sauerstoff oder Schwefel enthaltenden, gegebenenfalls substituierten Cyclus bilden,

A für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl oder Alkylthioalkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl,

B für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl,

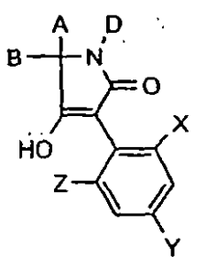
D für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder

A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden, im A,D-Teil unsubstituierten oder substituierten Cyclus.

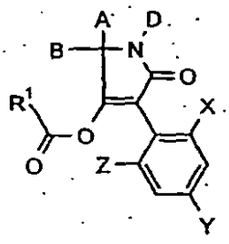
Die Verbindungen der Formel (I) können, auch in Abhängigkeit von der Art der Substituenten, als geometrische und/oder optische Isomere oder Isomerengemische, in unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen, die gegebenenfalls in üblicher Art und Weise getrennt werden können. Sowohl die reinen Isomeren als auch die Isomerengemische, deren Herstellung und Verwendung sowie diese enthaltende Mittel sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Im folgenden wird der Einfachheit halber jedoch stets von Verbindungen der Formel (I) gesprochen, obwohl sowohl die reinen Verbindungen als gegebenenfalls auch Gemische mit unterschiedlichen Anteilen an isomeren Verbindungen gemeint sind.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-a) bis (I-g):

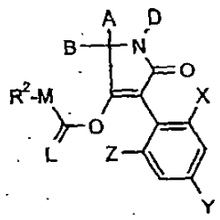
(I-a):



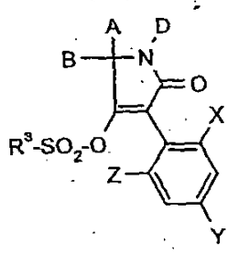
(I-b):



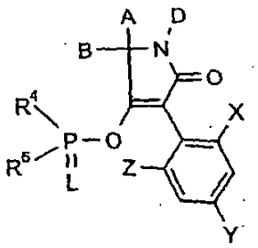
(I-c):



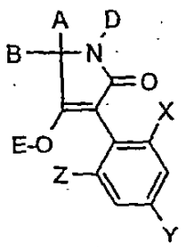
(I-d):



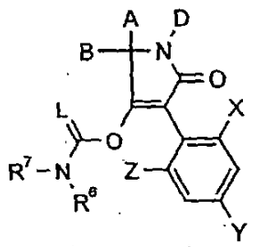
(I-e):



(I-f):



(I-g):

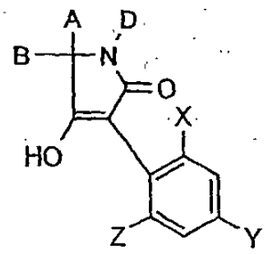


worin

A, B, D, E, L, M, X, Y, Z, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6 und R^7 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Weiterhin wurde gefunden, dass man die neuen Verbindungen der Formel (I) nach einem der im folgenden beschriebenen Verfahren erhält:

(A) Man erhält Verbindungen der Formel (I-a),



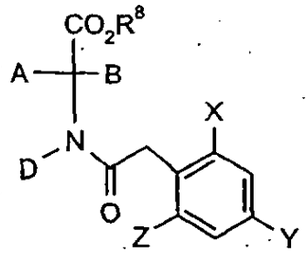
(I-a)

in welcher

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

wenn man

Verbindungen der Formel (II),



(II)

in welcher

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

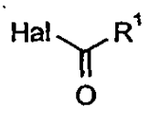
und

R^8 für Alkyl (bevorzugt C_1-C_6-Alkyl) steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.

(B) Man erhält Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-b), in welcher A, B, D, R^1, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

α) mit Säurehalogeniden der Formel (III),



(III)

in welcher

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht

oder

β) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (IV),

$$R^1\text{-CO-O-CO-}R^1 \qquad \text{(IV)}$$

in welcher

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

(C) Man erhält Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-c), in welcher A, B, D, R^2, M, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Sauerstoff steht, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (V),

$$R^2\text{-M-CO-Cl} \qquad \text{(V)}$$

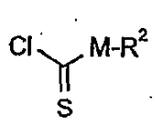
in welcher

R^2 und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

(D) Man erhält Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-c), in welcher A, B, D, R^2, M, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Schwefel steht, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

α) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der Formel (VI),



(VI)

in welcher

M und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt

oder

ß) mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Verbindungen der Formel (VII),

$$R^2\text{-Hal} \qquad \text{(VII)}$$

in welcher

R^2 die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Chlor, Brom oder Iod steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt.

(E) Man erhält Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-d), in welcher A, B, D, R^3, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Sulfonsäurechloriden der Formel (VIII),

$$R^3\text{-}SO_2\text{-Cl} \qquad \text{(VIII)}$$

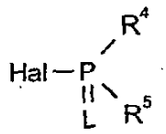
in welcher

R^3 die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

(F) Man erhält Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-e), in welcher A, B, D, L, R^4, R^5, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Phosphorverbindungen der Formel (IX),



(IX)

in welcher

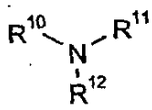
L, R^4 und R^5 die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

(G) Man erhält Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-f), in welcher A, B, D, E, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, wenn man Verbindungen der Formel (I-a), in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (X) oder (XI),



$Me(OR^{10})_t$ (X) (XI)

in welchen

Me für ein ein- oder zweiwertiges Metall (bevorzugt ein Alkali- oder Erdalkalimetall wie Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium),

t für die Zahl 1 oder 2 und

R^{10}, R^{11}, R^{12} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl (bevorzugt C_1-C_8-Alkyl) stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

(H) Man erhält Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-g), in welcher A, B, D, L, R^6, R^7, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

α) mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (XII),

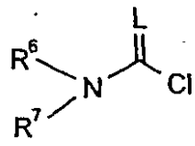
R^6-N=C=L (XII)

in welcher

R^6 und L die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt oder

ß) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel (XIII),



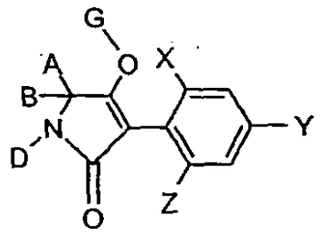
(XIII)

in welcher

L, R^6 und R^7 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, umsetzt.

Folgende Tetramsäure-Derivate sind im April 2002 im Rahmen des europäischen Prüfungsverfahren zur EP-A-835 243 nachgereicht worden:



Bsp.Nr. in EP-A-835 243	X	Y	Z	D	A	B	G	Fp.°C
I-1-a-45	Br	CH_3	C_2H_5	H	$-(CH_2)_2-CHCH_3-(CH_2)_2-$		H	190
I-1-a-46	Br	CH_3	C_2H_5	H	CH_3	CH_3	H	202
I-1-b-73	Br	CH_3	C_2H_5	H	$-(CH_2)_2-CHCH_3-(CH_2)_2-$		$H_5C_2-O-CH_2-CO$	165

Weiterhin wurde gefunden, dass die neuen Verbindungen der Formel (I) eine sehr gute Wirksamkeit als Schädlingsbekämpfungsmittel, vorzugsweise als Insektizide und/oder Akarizide und/oder als Herbizide aufweisen.

Überraschenderweise wurde nun auch gefunden, dass bestimmte substituierte, cyclische Ketoenole bei gemeinsamer Anwendung mit den im weiteren beschriebenen, die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernden Verbindungen (Safenern/Antidots) ausgesprochen gut die Schädigung der Kulturpflanzen verhindern und besonders vorteilhaft als breit wirksame Kombinationspräparate zur selektiven Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen in Nutzpflanzenkulturen, wie z.B. in Getreide aber auch Mais, Soja und Reis, verwendet werden können.

Gegenstand der Erfindung sind selektiv-herbizide Mittel enthaltend einen wirksamen Gehalt an einer Wirkstoffkombination umfassend als Komponenten

(a') mindestens ein substituiertes, cyclisches Ketoenol der Formel (I), in welcher A, B, D, G, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben und/oder mindestens eine Verbindung der Formel I-1-a-45, I-1-a-46, I-1-b-73

und

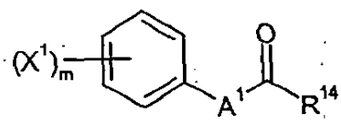
(b') zumindest eine die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernde Verbindung aus der folgenden Gruppe von Verbindungen:

4-Dichloracetyl-1-oxa-4-aza-spiro[4.5]-decan (AD-67, MON-4660), 1-Dichloracetyl-hexahydro-3,3,8a-trimethylpyrrolo[1,2-a]-pyrimidin-6(2H)-on (Dicyclonon, BAS-145138), 4-Dichloracetyl-3,4-dihydro-3-methyl-2H-1,4-benzoxazin (Benoxacor), 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-(1-methyl-hexylester) (Cloquintocet-mexyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-86750, EP-A-94349, EP-A-191736, EP-A-492366), 3-(2-Chlor-benzyl)-1-(1-methyl-1-phenyl-ethyl)-harnstoff (Cumyluron), α-(Cyanomethoximino)-phenylacetonitril (Cyometrinil), 2,4-Dichlor-phenoxyessigsäure (2,4-D), 4-(2,4-Dichlor-phenoxy)-buttersäure (2,4-DB), 1-(1-Methyl-1-phenyl-ethyl)-3-(4-methyl-phenyl)-harnstoff (Daimuron, Dymron), 3,6-Dichlor-2-methoxy-benzoesäure (Dicamba), Piperidin-1-thiocarbonsäure-S-1-methyl-1-phenyl-ethylester (Dimepiperate), 2,2-Dichlor-N-(2-oxo-2-(2-propenylamino)-ethyl)-N-(2-propenyl)-acetamid (DKA-24), 2,2-Dichlor-N,N-di-2-propenyl-acetamid (Dichlormid), 4,6-Dichlor-2-phenyl-pyrimidin (Fenclorim), 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-trichlormethyl-1H-1,2,4-triazol-3-carbonsäure-ethylester (Fenchlorazole-ethyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-174562 und EP-A-346620), 2-Chlor-4-trifluormethyl-thiazol-5-carbonsäure-phenylmethylester (Flurazole), 4-Chlor-N-(1,3-dioxolan-2-yl-methoxy)-α-trifluor-acetophenonoxim (Fluxofenim), 3-Dichloracetyl-5-(2-furanyl)-2,2-dimethyl-oxazolidin

(Furilazole, MON-13900), Ethyl-4,5-dihydro-5,5-diphenyl-3-isoxazolcarboxylat (Isoxadifen-ethyl – vgl. auch verwandte Verbindungen in WO-A-95/07897), 1-(Ethoxycarbonyl)-ethyl-3,6-dichlor-2-methoxybenzoat (Lactidichlor), (4-Chlor-o-tolyloxy)-essigsäure (MCPA), 2-(4-Chlor-o-tolyloxy)-propionsäure (Mecoprop), Diethyl-1-(2,4-dichlor-phenyl)-4,5-dihydro-5-methyl-1H-pyrazol-3,5-dicarboxylat (Mefenpyr-diethyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in WO-A-91/07874) 2-Dichlormethyl-2-methyl-1,3-dioxolan (MG-191), 2-Propenyl-1-oxa-4-azaspiro[4.5]decane-4-carbodithioate (MG-838), 1,8-Naphthalsäureanhydrid, α-(1,3-Dioxolan-2-yl-methoximino)-phenylacetonitril (Oxabetrinil), 2,2-Dichlor-N-(1,3-dioxolan-2-yl-methyl)-N-(2-propenyl)-acetamid (PPG-1292), 3-Dichloracetyl-2,2-dimethyl-oxazolidin (R-28725), 3-Dichloracetyl-2,2,5-trimethyl-oxazolidin (R-29148), 4-(4-Chlor-o-tolyl)-buttersäure, 4-(4-Chlor-phenoxy)-buttersäure, Diphenylmethoxyessigsäure, Diphenylmethoxyessigsäure-methylester, Diphenylmethoxyessigsäure-ethylester, 1-(2-Chlor-phenyl)-5-phenyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-methylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-methyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-isopropyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-(1,1-dimethyl-ethyl)-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-phenyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester (vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-269806 und EP-A-333131), 5-(2,4-Dichlor-benzyl)-2-isoxazolin-3-carbonsäure-ethylester, 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure-ethylester, 5-(4-Fluor-phenyl)-5-phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure-ethylester (vgl. auch verwandte Verbindungen in WO-A-91/08202), 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-(1,3-dimethyl-but-1-yl)-ester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-4-allyloxy-butylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-1-allyloxy-prop-2-yl-ester, 5-Chlor-chinoxalin-8-oxy-essigsäure-methylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-ethylester, 5-Chlor-chinoxalin-8-oxy-essigsäure-allylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-2-oxo-prop-1-ylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-malonsäure-diethylester, 5-Chlor-chinoxalin-8-oxy-malonsäure-diallylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-malonsäure-diethylester (vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-582198), 4-Carboxy-chroman-4-yl-essigsäure (AC-304415, vgl. EP-A-613618), 4-Chlorphenoxy-essigsäure, 3,3'-Dimethyl-4-methoxy-benzophenon, 1-Brom-4-chlormethylsulfonyl-benzol, 1-[4-(N-2-Methoxybenzoylsulfamoyl)-phenyl]-3-methyl-harnstoff (alias N-(2-Methoxy-benzoyl)-4-[(methylamino-carbonyl)-amino]-benzolsulfonamid), 1-[4-(N-2-Methoxybenzoyl-sulfamoyl)-phenyl]-3,3-dimethyl-harnstoff, 1-[4-(N-4,5-Dimethylbenzoylsulfamoyl)-phenyl]-3-methyl-harnstoff, 1-[4-(N-Naphthylsulfamoyl)-phenyl]-3,3-dimethyl-harnstoff, N-(2-Methoxy-5-methyl-benzoyl)-4-(cyclopropylaminocarbonyl)-benzolsulfonamid,

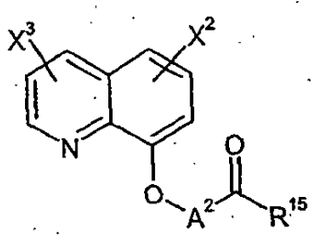
und/oder eine der folgenden durch allgemeine Formeln definierten Verbindungen

der allgemeinen Formel (IIa)



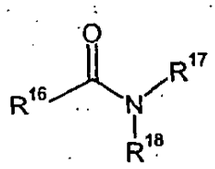
(IIa)

oder der allgemeinen Formel (IIb)



(IIb)

oder der Formel (IIc)

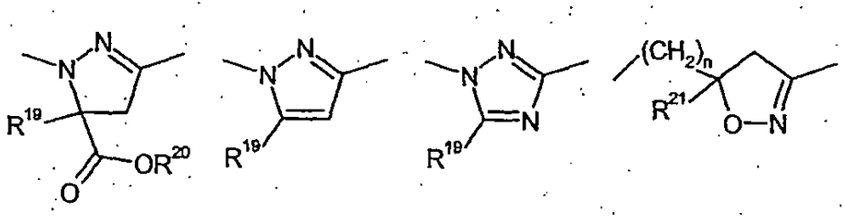


(IIc)

wobei

m für eine Zahl 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 steht,

A^1 für eine der nachstehend skizzierten divalenten heterocyclischen Gruppierungen steht,



n für eine Zahl 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 steht,

A^2 für gegebenenfalls durch C_1-C_4-Alkyl und/oder C_1-C_4-Alkoxy-carbonyl und/oder C_1-C_4-Alkenyloxy-carbonyl substituiertes Alkandiyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen steht,

R^{14} für Hydroxy, Mercapto, Amino, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkylthio, C_1-C_6-Alkylamino oder Di-(C_1-C_4-alkyl)-amino steht,

R^{15} für Hydroxy, Mercapto, Amino, C_1-C_7-Alkoxy, C_1-C_6-Alkenyloxy, C_1-C_6-Alkenyloxy-C_1-C_6-alkoxy, C_1-C_6-Alkylthio, C_1-C_6-Alkylamino oder Di-(C_1-C_4-alkyl)-amino steht,

R^{16} für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C_1-C_4-Alkyl steht,

R^{17} für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C_1-C_6-Alkyl, C_2-C_6-Alkenyl oder C_2-C_6-Alkinyl, C_1-C_4-Alkoxy-C_1-C_4-alkyl, Dioxolanyl-C_1-C_4-alkyl, Furyl, Furyl-C_1-C_4-alkyl, Thienyl, Thiazolyl, Piperidinyl, oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom oder C_1-C_4-Alkyl substituiertes Phenyl steht,

R^{18} für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C_1-C_6-Alkyl, C_2-C_6-Alkenyl oder C_2-C_6-Alkinyl, C_1-C_4-Alkoxy-C_1-C_4-alkyl, Dioxolanyl-C_1-C_4-alkyl, Furyl, Furyl-C_1-C_4-alkyl, Thienyl, Thiazolyl, Piperidinyl, oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom oder C_1-C_4-Alkyl substituiertes Phenyl steht, R^{17} und R^{18} auch gemeinsam für jeweils gegebenenfalls durch C_1-C_4-Alkyl, Phenyl, Furyl, einen annellierten Benzolring oder durch zwei Substituenten, die gemeinsam mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Carboxyclus bilden, substituiertes C_3-C_6-Alkandiyl oder C_2-C_5-Oxaalkandiyl stehen,

R^{19} für Wasserstoff, Cyano, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C_1-C_4-Alkyl, C_3-C_6-Cycloalkyl oder Phenyl steht,

R^{20} für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Halogen oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes C_1-C_6-Alkyl, C_3-C_6-Cycloalkyl oder Tri-(C_1-C_4-alkyl)-silyl steht,

R^{21} für Wasserstoff, Cyano, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C_1-C_4-Alkyl, C_3-C_6-Cycloalkyl oder Phenyl steht,

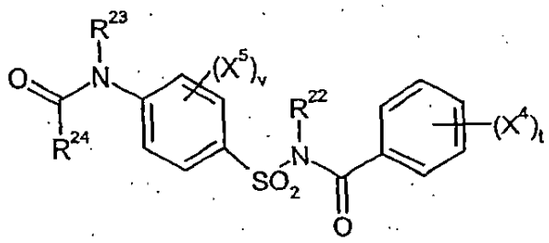
X^1 für Nitro, Cyano, Halogen, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_4-Alkoxy oder C_1-C_4-Halogenalkoxy steht,

X^2 für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_4-Alkoxy oder C_1-C_4-Halogenalkoxy steht,

X^3 für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_4-Alkoxy oder C_1-C_4-Halogenalkoxy steht,

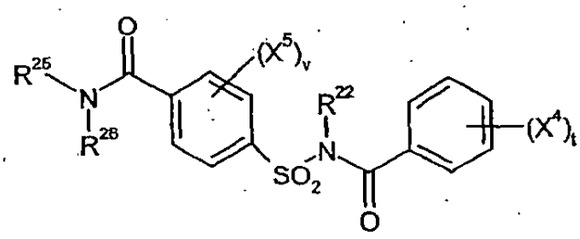
und/oder die folgenden durch allgemeine Formeln definierten Verbindungen

der allgemeinen Formel (IId)



(IId)

oder der allgemeinen Formel (IIe)



(IIe)

wobei

t für eine Zahl 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 steht,

v für eine Zahl 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 steht,

R^{22} für Wasserstoff oder C_1-C_4-Alkyl steht,

R^{23} für Wasserstoff oder C_1-C_4-Alkyl steht,

R^{24} für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkylthio, C_1-C_6-Alkylamino oder Di-(C_1-C_4-alkyl)-amino, oder jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1-C_4-Alkyl substituiertes C_3-C_6-Cycloalkyl, C_3-C_6-Cycloalkyloxy, C_3-C_6-Cycloalkylthio oder C_3-C_6-Cycloalkylamino steht,

R^{25} für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes C_1-C_6-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C_3-C_6-Alkenyl oder C_3-C_6-Alkinyl, oder gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1-C_4-Alkyl substituiertes C_3-C_6-Cycloalkyl steht,

R^{26} für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes C_1-C_6-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C_3-

C_6-Alkenyl oder C_3-C_6-Alkinyl, gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1-C_4-Alkyl substituiertes C_3-C_6-Cycloalkyl, oder gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_4-Alkoxy oder C_1-C_4-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl steht, oder zusammen mit R^{25} für jeweils gegebenenfalls durch C_1-C_4-Alkyl substituiertes C_2-C_6-Alkandiyl oder C_2-C_5-Oxaalkandiyl steht,

X^4 für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Formyl, Sulfamoyl, Hydroxy, Amino, Halogen, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_4-Alkoxy oder C_1-C_4-Halogenalkoxy steht, und

X^5 für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Formyl, Sulfamoyl, Hydroxy, Amino, Halogen, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_4-Alkoxy oder C_1-C_4-Halogenalkoxy steht.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in der oben und nachstehend erwähnten Formeln aufgeführten Reste werden im folgenden erläutert:

X steht bevorzugt für Chlor oder Brom,

Y steht bevorzugt für C_1-C_3-Alkyl,

Z steht bevorzugt für Ethyl, n-Propyl oder n-Butyl

und wenn

G bevorzugt für Wasserstoff (a) steht,

dann steht

A bevorzugt für Wasserstoff, C_2-C_8-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_6-Alkoxy-C_1-C_4-alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes C_3-C_8-Cycloalkyl,

B bevorzugt für Wasserstoff, C_1-C_8-Alkyl oder C_1-C_6-Alkoxy-C_1-C_4-alkyl,

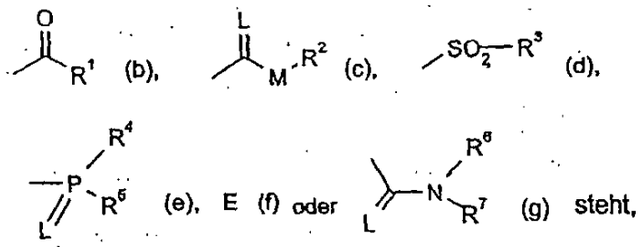
D bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C_1-C_8-Alkyl, C_1-C_8-Alkenyl, C_1-C_6-Alkoxy-C_2-C_4-alkyl oder C_1-C_6-Alkylthio-C_2-C_4-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy oder C_1-C_2-Halogenalkyl substituiertes C_3-C_8-Cycloalkyl,

A und D gemeinsam bevorzugt für eine C_3-C_6-Alkandiyl- oder C_3-C_6-Alkendiylgruppe, in welchen jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und

welche jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach substituiert sind durch Halogen, Hydroxy, C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy, oder durch eine weitere, einen ankondensierten Ring bildende C_3-C_6-Alkandiyl-, C_3-C_6-Alkendiyl- oder C_4-C_6-Alkandiendiylgruppe

und wenn

G bevorzugt für eine der Gruppen



in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

dann steht

R^1 bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis siebenfach durch Halogen, einfach bis zweifach durch Cyano, einfach durch COR^{13}, $C{=}N{-}OR^{13}$, CO_2R^{13} oder $CON\langle^{R^{13}}_{R^{13'}}$ substituiertes C_1-C_{20}-Alkyl, C_2-C_{20}-Alkenyl, C_1-C_6-Alkoxy-C_1-C_6-alkyl, C_1-C_6-Alkylthio-C_1-C_6-alkyl oder Poly-C_1-C_4-alkoxy-C_1-C_4-alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C_1-C_4-Alkyl oder

C_1-C_4-Alkoxy substituiertes C_3-C_8-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, Cyano, Nitro, C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Halogenalkyl, C_1-C_6-Halogenalkoxy, C_1-C_6-Alkylthio, C_1-C_6-Alkylsulfinyl oder C_1-C_6-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl, Phenyl-C_1-C_2-alkyl oder Phenyl-C_1-C_2-alkenyl,

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen oder C_1-C_6-Alkyl substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryl mit ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff,

R^2 bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C_1-C_{20}-Alkyl, C_2-C_{20}-Alkenyl, C_1-C_6-Alkoxy-C_2-C_6-alkyl oder Poly-C_1-C_6-alkoxy-C_2-C_6-alkyl,

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C_1-C_6-Alkyl oder C_1-C_6-Alkoxy substituiertes C_3-C_8-Cycloalkyl oder

für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, Cyano, Nitro, C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Halogenalkyl oder C_1-C_6-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

R^3 bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis mehrfach durch Halogen substituiertes C_1-C_8-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_4-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl,

R^4 und R^5 unabhängig voneinander bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C_1-C_8-Alkyl, C_1-C_8-Alkoxy, C_1-C_8-Alkylamino, Di-(C_1-C_8-alkyl)amino, C_1-C_8-Alkylthio oder C_2-C_8-Alkenylthio oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, Nitro, Cyano, C_1-C_4-Alkoxy, C_1-C_4-Halogenalkoxy, C_1-C_4-Alkylthio, C_1-C_4-Halogenalkylthio, C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio,

R^6 und R^7 unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C_1-C_8-Alkyl, C_3-C_8-Cycloalkyl, C_1-C_8-Alkoxy, C_3-C_8-Alkenyl oder C_1-C_8-Alkoxy-C_2-C_8-alkyl, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C_1-C_8-Alkyl, C_1-C_8-Halogenalkyl oder C_1-C_8-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls einfach bis zweifach durch C_1-C_4-Alkyl substituierten C_3-C_6-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,

R^{13} bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C_1-C_6-Alkyl, C_3-C_6-Alkenyl, C_3-C_6-Alkinyl oder C_1-C_4-Alkoxy-C_2-C_4-alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C_1-C_2-Alkyl oder C_1-C_2-Alkoxy substituiertes C_3-C_6-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff ersetzt sind,

oder für gegebenenfalls jeweils einfach bis zweifach durch Halogen, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_4-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Phenyl-C_1-C_2-alkyl,

$R^{13'}$ bevorzugt für Wasserstoff, C_1-C_6-Alkyl oder C_3-C_6-Alkenyl,

A bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C_1-C_8-Alkyl, C_2-C_8-Alkenyl, C_1-C_6-Alkoxy-C_1-C_4-alkyl oder C_1-C_6-Alkylthio-C_1-C_4-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes C_3-C_8-Cycloalkyl,

B bevorzugt für Wasserstoff, C_1-C_6-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy-C_1-C_2-alkyl,

D bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C_1-C_8-Alkyl, C_1-C_8-Alkenyl, C_1-C_6-Alkoxy-C_2-C_4-alkyl oder C_1-C_6-Alkylthio-C_2-C_4-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy oder C_1-C_2-Halogenalkyl substituiertes C_3-C_8-Cycloalkyl,

A und D gemeinsam bevorzugt für eine C_3-C_6-Alkandiyl- oder C_3-C_6-Alkendiylgruppe, in welchen jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach substituiert sind durch Halogen, Hydroxy, C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy, oder durch eine weitere, einen ankondensierten Ring bildende C_3-C_6-Alkandiyl-, C_3-C_6-Alkendiyl- oder C_4-C_6-Alkandiendiylgruppe.

In den als bevorzugt genannten Restedefinitionen steht Halogen für Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere für Fluor, Chlor und Brom.

X steht besonders bevorzugt für Chlor oder Brom,

Y steht besonders bevorzugt für Methyl oder Ethyl,

Z steht besonders bevorzugt für Ethyl oder n-Propyl,

und wenn

G besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) steht, dann steht

A besonders bevorzugt für Wasserstoff, C_2-C_6-Alkyl, C_1-C_2-Halogenalkyl, C_1-C_4-Alkoxy-C_1-C_3-alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C_1-C_2-Alkyl oder C_1-C_2-Alkoxy substituiertes C_3-C_6-Cycloalkyl,

B besonders bevorzugt für Wasserstoff, C_1-C_2-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy-C_1-C_2-alkyl,

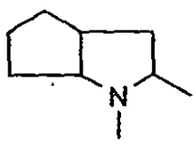
D besonders bevorzugt für Wasserstoff,

D auch besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1-C_6-Alkyl, C_3-C_6-Alkenyl, C_1-C_4-Alkoxy- C_2-C_3-alkyl oder C_1-C_4-Alkylthio-C_2-C_3-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C_1-C_2-Alkyl, C_1-C_2-Alkoxy oder Trifluormethyl substituiertes C_3-C_6-Cycloalkyl, mit der Maßgabe, dass dann

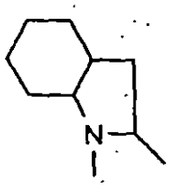
A nur für Wasserstoff oder C_1-C_3-Alkyl steht,

A und D gemeinsam besonders bevorzugt für eine C_3-C_5-Alkandiylgruppe, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls einfach bis zweifach durch C_1-C_2-Alkyl oder C_1-C_2-Alkoxy substituiert ist,

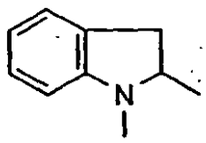
oder A und D stehen gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für eine der Gruppen AD-1 bis AD-10



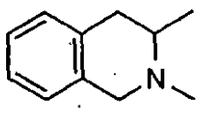
AD-1



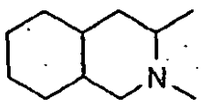
AD-2



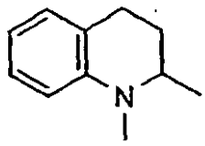
AD-3



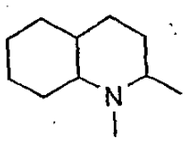
AD-4



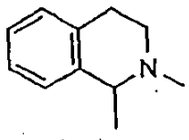
AD-5



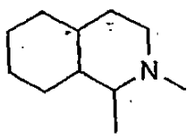
AD-6



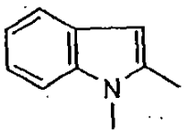
AD-7



AD-8



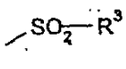
AD-9

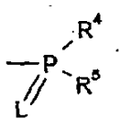
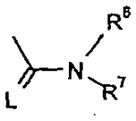


AD-10

und wenn

G besonders bevorzugt für eine der Gruppen

 (b),  (c),  (d),

 (e), E (f) oder  (g) steht,

in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

dann steht

R^1 besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Fluor oder Chlor, einfach durch Cyano, einfach durch $CO\text{-}R^{13}$, $C{=}N\text{-}OR^{13}$ oder CO_2R^{13} substituiertes C_1-C_{10}-Alkyl, C_2-C_{10}-Alkenyl, C_1-C_4-Alkoxy-C_1-C_2-alkyl, C_1-C_4-Alkylthio-C_1-C_2-alkyl oder Poly-C_1-C_3-alkoxy-C_1-C_2-alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C_1-C_2-Alkyl oder C_1-C_2-Alkoxy substituiertes C_3-C_6-Cycloalkyl, in welchem gegebe-

nenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff ersetzt sind,

für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkylthio, C_1-C_4-Alkylsulfinyl, C_1-C_4-Alkylsulfonyl, C_1-C_4-Alkoxy, C_1-C_2-Halogenalkyl oder C_1-C_2-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom oder C_1-C_2-Alkyl substituiertes Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl,

R^2 besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1-C_{10}-Alkyl, C_2-C_{10}-Alkenyl, C_1-C_4-Alkoxy-C_2-C_4-alkyl oder Poly-C_1-C_4-alkoxy-C_2-C_4-alkyl,

für gegebenenfalls einfach durch C_1-C_2-Alkyl oder C_1-C_2-Alkoxy substituiertes C_3-C_7-Cycloalkyl oder

für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C_1-C_4-Alkyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

R^3 besonders bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1-C_4-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl,

R^4 und R^5 unabhängig voneinander besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkylamino, Di-(C_1-C_6-alkyl)amino, C_1-C_6-Alkylthio oder C_3-C_4-Alkenylthio oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C_1-C_3-Alkoxy, Trifluormethoxy, C_1-C_3-Alkylthio, C_1-C_3-Alkyl oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio,

R^6 und R^7 unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1-C_6-Alkyl, C_3-C_6-Cycloalkyl, C_1-C_4-Alkoxy, C_3-C_6-Alkenyl oder C_1-C_6-Alkoxy-C_2-C_6-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes Phenyl, oder zusammen für einen gegebenenfalls einfach bis zweifach Methyl substituierten C_5-C_6-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist,

R^{13} besonders bevorzugt für C_1-C_4-Alkyl, C_3-C_4-Alkenyl, C_3-C_4-Alkinyl oder C_1-C_4-Alkoxy-C_2-C_3-alkyl oder C_3-C_4-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist,

A besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1-C_6-Alkyl, C_2-C_6-Alkenyl, C_1-C_4-Alkoxy-C_1-C_3-alkyl oder C_1-C_4-Alkylthio-C_1-C_3-alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C_1-C_2-Alkyl oder C_1-C_2-Alkoxy substituiertes C_3-C_6-Cycloalkyl,

B besonders bevorzugt für Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy-C_1-C_2-alkyl,

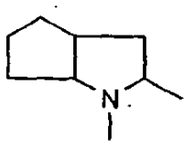
D besonders bevorzugt für Wasserstoff oder

D auch besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1-C_6-Alkyl, C_3-C_6-Alkenyl, C_1-C_4-Alkoxy- C_2-C_3-alkyl oder C_1-C_4-Alkylthio-C_2-C_3-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C_1-C_2-Alkyl, C_1-C_2-Alkoxy oder Trifluormethyl substituiertes C_3-C_6-Cycloalkyl, mit der Maßgabe, dass dann

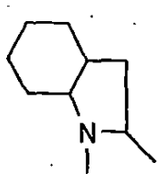
A nur für Wasserstoff oder C_1-C_3-Alkyl steht,

A und D gemeinsam besonders bevorzugt für eine C_3-C_5-Alkandiylgruppe, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls einfach bis zweifach durch C_1-C_2-Alkyl oder C_1-C_2-Alkoxy substituiert ist,

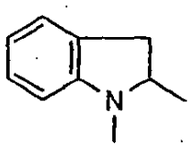
oder A und D stehen gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für eine der Gruppen AD-1 bis AD-10



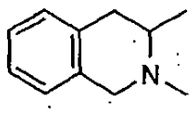
AD-1



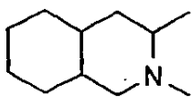
AD-2



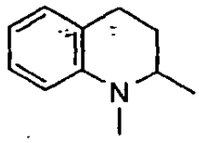
AD-3



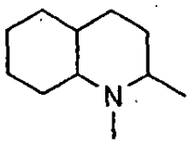
AD-4



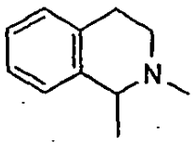
AD-5



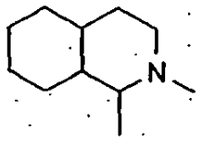
AD-6



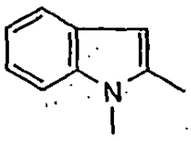
AD-7



AD-8



AD-9



AD-10

In den als besonders bevorzugt genannten Restedefinitionen steht Halogen für Fluor, Chlor und Brom, insbesondere für Fluor und Chlor.

X steht ganz besonders bevorzugt für Chlor oder Brom,

Y steht ganz besonders bevorzugt für Methyl,

Z steht ganz besonders bevorzugt für Ethyl,

und wenn

G ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) steht, dann steht

A ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Trifluormethyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

B ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

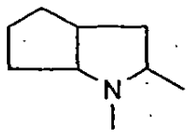
D ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff,

D auch ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, iso-Butyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, mit der Maßgabe, dass dann

A nur für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

A und D gemeinsam ganz besonders bevorzugt für eine C_3-C_4-Alkandiylgruppe, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Methyl substituiert ist

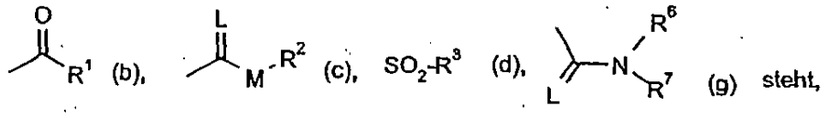
oder A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für die folgende Gruppe:



AD-1

und wenn

G ganz besonders bevorzugt für eine der Gruppen



(b), (c), SO_2-R^3 (d), (g) steht,

in welchen

L für Sauerstoff steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

dann steht

R^1 ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1-C_6-Alkyl, C_2-C_6-Alkenyl, C_1-C_2-Alkoxy-C_1-C_2-alkyl, C_1-C_2-Alkylthio-C_1-C_2-alkyl oder Poly-C_1-C_2-alkoxy-C_1-C_2-alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl oder Methoxy substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl,

für jeweils gegebenenfalls einfach durch Chlor, Brom oder Methyl substituiertes Furanyl, Thienyl oder Pyridyl,

R^2 ganz besonders bevorzugt für C_1-C_8-Alkyl, C_2-C_6-Alkenyl oder C_1-C_3-Alkoxy-C_2-C_3-alkyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

R^3 ganz besonders bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1-C_4-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl,

R^6 ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für C_1-C_4-Alkyl, C_3-C_6-Cycloalkyl oder Allyl, für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl,

R^7 ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder Allyl,

R^6 und R^7 gemeinsam ganz besonders bevorzugt für einen C_5-C_6-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist,

A ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Trifluormethyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

B ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

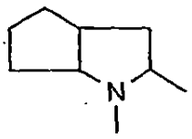
D ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff,

D auch ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, iso-Butyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, mit der Maßgabe, dass dann

A nur für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

A und D gemeinsam ganz besonders bevorzugt für eine C_3-C_4-Alkandiylgruppe, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Methyl substituiert ist oder

A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für die folgende Gruppe:



AD-1

X steht insbesondere für Brom,

Y steht insbesondere für Methyl,

Z steht insbesondere für Ethyl,

und wenn

G insbesondere für Wasserstoff (a) steht, dann steht

A insbesondere für Wasserstoff, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl oder Cyclopropyl,

B insbesondere für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

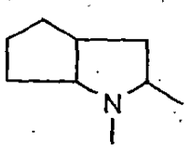
D insbesondere für Wasserstoff,

D auch insbesondere für Methyl, Ethyl oder Cyclopropyl, mit der Maßgabe, dass dann

A nur für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

A und D gemeinsam insbesondere für eine C_3-C_4-Alkandiylgruppe,

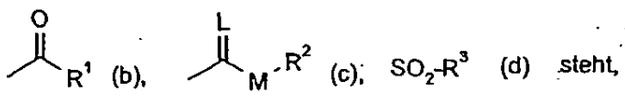
oder A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für die folgende Gruppe:



AD-1

und wenn

G insbesondere für eine der Gruppen



(b), (c), SO_2-R^3 (d) steht,

in welchen

L für Sauerstoff steht und

M für Sauerstoff steht,

dann steht

R^1 insbesondere für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1-C_6-Alkyl oder C_1-C_2-Alkoxy-C_1-C_2-alkyl,

R^2 insbesondere für C_1-C_8-Alkyl,

R^3 insbesondere für C_1-C_4-Alkyl,

A insbesondere für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl oder Cyclopropyl,

B insbesondere für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

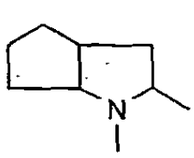
D insbesondere für Wasserstoff,

D auch insbesondere für Methyl, Ethyl oder Cyclopropyl, mit der Maßgabe, dass dann

A nur für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

A und D gemeinsam insbesondere für eine C_3-C_4-Alkandiylgruppe, oder

A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für die folgende Gruppe:



AD-1

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

Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt (vorzugsweise) aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

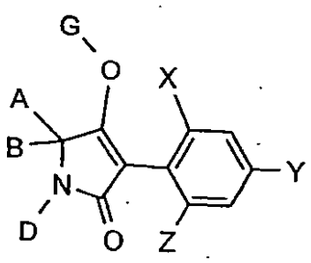
Erfindungsgemäß insbesondere bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als insbesondere bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

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

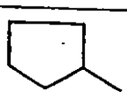
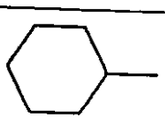
Gegebenenfalls substituierte Reste können einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei bei Mehrfachsubstitutionen die Substituenten gleich oder verschieden sein können.

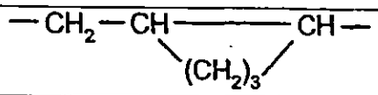
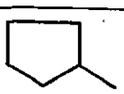
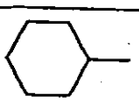
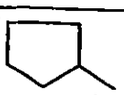
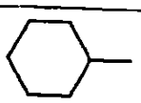
Im Einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-a) genannt:

Tabelle 1



X = Br; Y = CH_3; Z = C_2H_5; G = H

A	B	D
CH_3	H	H
C_2H_5	H	H
C_3H_7	H	H
i-C_3H_7	H	H
C_4H_9	H	H
i-C_4H_9	H	H
s-C_4H_9	H	H
t-C_4H_9	H	H
C_2H_5	CH_3	H
C_3H_7	CH_3	H
i-C_3H_7	CH_3	H
C_4H_9	CH_3	H
i-C_4H_9	CH_3	H
s-C_4H_9	CH_3	H
t-C_4H_9	CH_3	H
C_2H_5	C_2H_5	H
	CH_3	H
	CH_3	H
	CH_3	H

A	D	B
$-(CH_2)_3-$		H
$-(CH_2)_4-$		H
$-CH_2-CHCH_3-CH_2-$		H
$-CH_2-CH_2-CHCH_3-$		H
$-CH_2-CHCH_3-CHCH_3-$		H
$-CH_2-S-(CH_2)_2-$		H
		H
H	CH_3	H
H	C_2H_5	H
H	C_3H_7	H
H	i-C_3H_7	H
H		H
H		H
H		H
CH_3	CH_3	H
CH_3	C_2H_5	H
CH_3	C_3H_7	H
CH_3	i-C_3H_7	H
CH_3		H
CH_3		H
CH_3		H
C_2H_5	CH_3	H
C_2H_5	C_2H_5	H

A, B, D, X, Y und Z wie in Tabelle 1 angegeben,

Tabelle 2 G = CH_3-CO

Tabelle 3 G = C_2H_5-CO

Tabelle 4 G = C_3H_7-CO

Tabelle 5 G = i-C_3H_7-CO

Tabelle 6 G = C_4H_9-CO

Tabelle 7 G = i-C_4H_9-CO

Tabelle 8 G = s-C_4H_9-CO

Tabelle 9 G = t-C_4H_9-CO

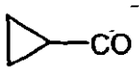
Tabelle 10 G = 

Tabelle 11 G = H_3C-O-CH_2-CO

Tabelle 12 G = H_5C_2-O-CH_2-CO

Tabelle 13 G = H_3C-S-CH_2-CO

Tabelle 14 G = H_5C_2-S-CH_2-CO

Tabelle 15 G = CH_3-O-CO

Tabelle 16 G = C_2H_5-O-CO

Tabelle 17 G = C_3H_7-O-CO

Tabelle 18 G = i-C_3H_7-O-CO

Tabelle 19 G = C_4H_9-O-CO

Tabelle 20 G = i-C_4H_9-O-CO

Tabelle 21 G = s-C_4H_9-O-CO

Tabelle 22 G = t-C_4H_9-O-CO

Tabelle 23 G = t-C_4H_9-CH_2-O-CO

Tabelle 24 G = C_6H_5-CH_2-O-CO

Tabelle 25 G = C_6H_5-O-CO

Tabelle 26 G = CH_3-S-CO

Tabelle 27 G = C_2H_5-S-CO

Tabelle 28 G = C_3H_7-S-CO

Tabelle 29 G = i-C_3H_7-S-CO

Tabelle 30 G = C_4H_9-S-CO

Tabelle 31 G = i-C_4H_9-S-CO

Tabelle 32 G = s-C_4H_9-S-CO

Tabelle 33 G = t-C_4H_9-S-CO

Tabelle 34 G = t-C_4H_9-CH_2-S-CO

Tabelle 35 G = C_6H_5-CH_2-S-CO

Tabelle 36: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben

$X = Cl$; $Y = CH_3$; $Z = C_2H_5$; $G = H$

A, B und D wie in Tabelle 1 und X, Y und Z wie in Tabelle 36 angegeben

Tabelle 37 $G = CH_3\text{-}CO$

Tabelle 38 $G = C_2H_5\text{-}CO$

Tabelle 39 $G = C_3H_7\text{-}CO$

Tabelle 40 $G = i\text{-}C_3H_7\text{-}CO$

Tabelle 41 $G = C_4H_9\text{-}CO$

Tabelle 42 $G = i\text{-}C_4H_9\text{-}CO$

Tabelle 43 $G = s\text{-}C_4H_9\text{-}CO$

Tabelle 44 $G = t\text{-}C_4H_9\text{-}CO$

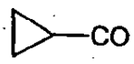
Tabelle 45 G = 

Tabelle 46 $G = H_3C\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CO$

Tabelle 47 $G = H_5C_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CO$

Tabelle 48 $G = H_3C\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}CO$

Tabelle 49 $G = H_5C_2\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}CO$

Tabelle 50 $G = CH_3\text{-}O\text{-}CO$

Tabelle 51 $G = C_2H_5\text{-}O\text{-}CO$

Tabelle 52 $G = C_3H_7\text{-}O\text{-}CO$

Tabelle 53 $G = i\text{-}C_3H_7\text{-}O\text{-}CO$

Tabelle 54 $G = C_4H_9\text{-}O\text{-}CO$

Tabelle 55 $G = i\text{-}C_4H_9\text{-}O\text{-}CO$

Tabelle 56 $G = s\text{-}C_4H_9\text{-}O\text{-}CO$

Tabelle 57 $G = t\text{-}C_4H_9\text{-}O\text{-}CO$

Tabelle 58 $G = t\text{-}C_4H_9\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CO$

Tabelle 59 $G = C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CO$

Tabelle 60 $G = C_6H_5\text{-}O\text{-}CO$

Tabelle 61 $G = CH_3\text{-}S\text{-}CO$

Tabelle 62 $G = C_2H_5\text{-}S\text{-}CO$

Tabelle 63 $G = C_3H_7\text{-}S\text{-}CO$

Tabelle 64 $G = i\text{-}C_3H_7\text{-}S\text{-}CO$

Tabelle 65 $G = C_4H_9\text{-}S\text{-}CO$

Tabelle 66 $G = i\text{-}C_4H_9\text{-}S\text{-}CO$

Tabelle 67 $G = s\text{-}C_4H_9\text{-}S\text{-}CO$

Tabelle 68 $G = t\text{-}C_4H_9\text{-}S\text{-}CO$

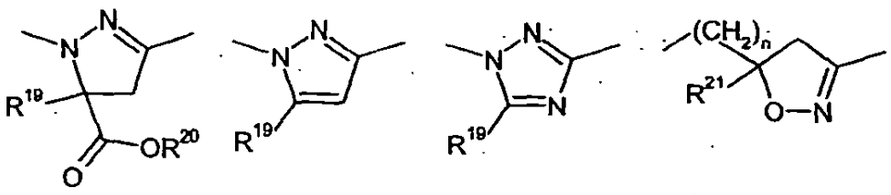
Tabelle 69 $G = t\text{-}C_4H_9\text{-}CH_2\text{-}S\text{-}CO$

Tabelle 70 $G = C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}S\text{-}CO$

Bevorzugte Bedeutungen der oben in Zusammenhang mit den die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernden Verbindungen („Herbizid-Safenern") der Formeln (IIa), (IIb), (IIc), (IId) und (IIe) aufgeführten Gruppen werden im Folgenden definiert.

m steht bevorzugt für die Zahlen 0, 1, 2, 3 oder 4,

A^1 steht bevorzugt für eine der nachstehend skizzierten divalenten heterocyclischen Gruppierungen



n steht bevorzugt für die Zahlen 0, 1, 2, 3 oder 4,

A^2 steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, Methoxycarbonyl oder Ethoxy-carbonyl oder Allyloxycarbonyl substituiertes Methylen oder Ethylen,

R^{14} steht bevorzugt für Hydroxy, Mercapto, Amino, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, Dimethylamino oder Diethylamino,

R^{15} steht bevorzugt für Hydroxy, Mercapto, Amino, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, 1-Methylhexyloxy, Allyloxy, 1-Allyloxymethyl-ethoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, , Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, Dimethylamino oder Diethylamino,

R^{16} steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl,

R^{17} steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Dioxolanylmethyl,

Furyl, Furylmethyl, Thienyl, Thiazolyl, Piperidinyl, oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl substituiertes Phenyl,

R^{18} steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Dioxolanylmethyl, Furyl, Furylmethyl, Thienyl, Thiazolyl, Piperidinyl, oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl substituiertes Phenyl, oder zusammen mit R^{17} für einen der Reste $-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ und $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$, die gegebenenfalls substituiert sind durch Methyl, Ethyl, Furyl, Phenyl, einen annellierten Benzolring oder durch zwei Substituenten, die gemeinsam mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Carbocyclus bilden,

R^{19} steht bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl,

R^{20} steht bevorzugt für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl,

R^{21} steht bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl,

X^1 steht bevorzugt für Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Difluormethyl, Dichlormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Chlordifluormethyl, Fluordichlormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy,

X^2 steht bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Difluormethyl, Dichlormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Chlordifluormethyl, Fluordichlormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy,

X^3 steht bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Difluormethyl, Dichlormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Chlordifluormethyl, Fluordichlormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy,

t steht bevorzugt für die Zahlen 0, 1, 2, 3 oder 4,

v steht bevorzugt für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3,

R^{22} steht bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl,

R^{23} steht bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl,

R^{24} steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, , Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, Dimethylamino oder Diethylamino, oder jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropyloxy, Cyclobutyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclohexyloxy, Cyclopropylthio, Cyclobutylthio, Cyclopentylthio, Cyclohexylthio, Cyclopropylamino, Cyclobutylamino, Cyclopentylamino oder Cyclohexylamino,

R^{25} steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, oder jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

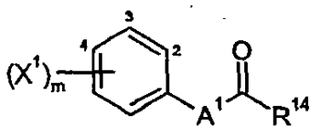
R^{26} steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, oder gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, oder zusammen mit R^{25} für jeweils gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituiertes Butan-1,4-diyl (Trimethylen), Pentan-1,5-diyl, 1-Oxa-butan-1,4-diyl oder 3-Oxa-pentan-1,5-diyl,

X^4 steht bevorzugt für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Formyl, Sulfamoyl, Hydroxy, Amino, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy,

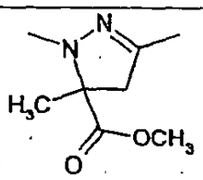
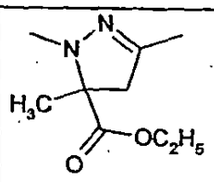
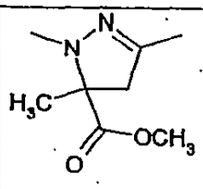
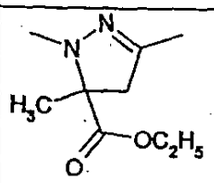
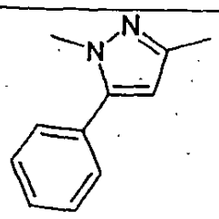
X^5 steht bevorzugt für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Formyl, Sulfamoyl, Hydroxy, Amino, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy.

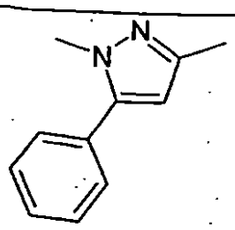
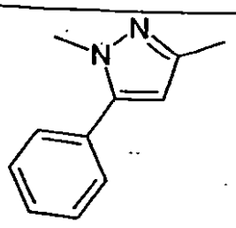
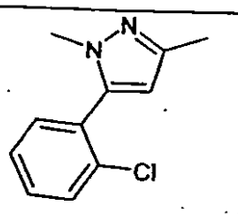
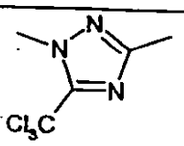
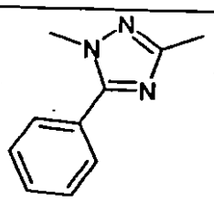
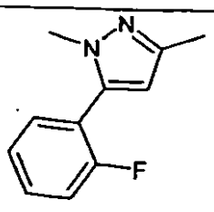
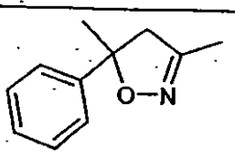
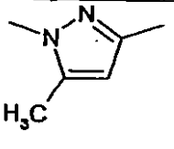
Beispiele für die als erfindungsgemäße Herbizid-Safener ganz besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (IIa) sind in der nachstehenden Tabelle 2 aufgeführt.

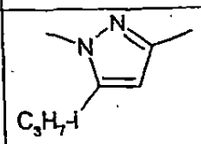
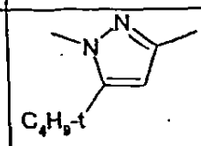
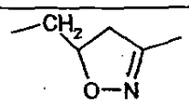
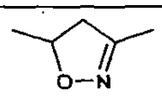
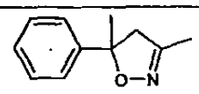
Tabelle 2: Beispiele für die Verbindungen der Formel (IIa)



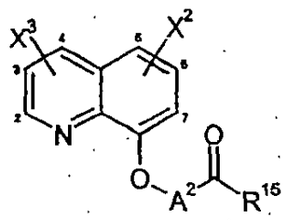
(IIa)

Beispiel-Nr.	(Positionen) $(X^1)_m$	A^1	R^{14}
IIa-1	(2) Cl, (4) Cl		OCH_3
IIa-2	(2) Cl, (4) Cl		OCH_3
IIa-3	(2) Cl, (4) Cl		OC_2H_5
IIa-4	(2) Cl, (4) Cl		OC_2H_5
IIa-5	(2) Cl		OCH_3

Beispiel-Nr.	(Positionen) $(X^1)_m$	A^1	R^{14}
IIa-6	(2) Cl, (4) Cl		OCH_3
IIa-7	(2) F		OCH_3
IIa-8	(2) F		OCH_3
IIa-9	(2) Cl, (4) Cl		OC_2H_5
IIa-10	(2) Cl, (4) CF_3		OCH_3
IIa-11	(2) Cl		OCH_3
IIa-12	-		OC_2H_5
IIa-13	(2) Cl, (4) Cl		OC_2H_5

Beispiel-Nr.	(Positionen) $(X^1)_m$	A^1	R^{14}
IIa-14	(2) Cl, (4) Cl		OC_2H_5
IIa-15	(2) Cl, (4) Cl		OC_2H_5
IIa-16	(2) Cl, (4) Cl		OC_2H_5
IIa-17	(2) Cl, (4) Cl		OC_2H_5
IIa-18	-		OH

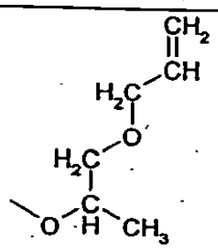
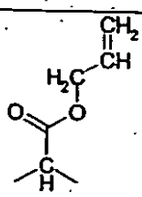
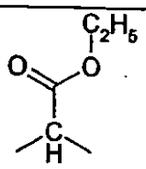
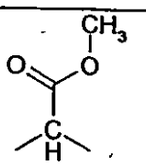
Beispiele für die als erfindungsgemäße Herbizid-Safener ganz besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (IIb) sind in der nachstehenden Tabelle 3 aufgeführt.



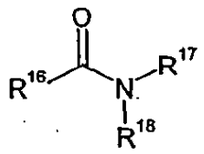
(IIb)

Tabelle 3: Beispiele für die Verbindungen der Formel (IIb)

Beispiel-Nr.	(Position) X^2	(Position) X^3	A^2	R^{15}
IIb-1	(5) Cl	-	CH_2	OH
IIb-2	(5) Cl	-	CH_2	OCH_3
IIb-3	(5) Cl	-	CH_2	OC_2H_5

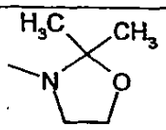
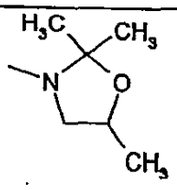
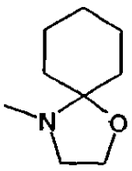
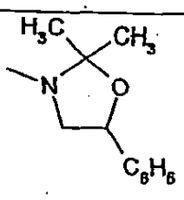
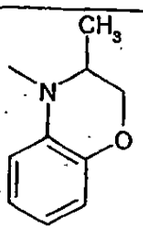
Beispiel-Nr.	(Position) X^2	(Position) X^3	A^2	R^{15}
IIb-4	(5) Cl	-	CH_2	OC_3H_7-n
IIb-5	(5) Cl	-	CH_2	OC_3H_7-i
IIb-6	(5) Cl	-	CH_2	OC_4H_9-n
IIb-7	(5) Cl	-	CH_2	$OCH(CH_3)C_5H_{11}$-n
IIb-8	(5) Cl	(2) F	CH_2	OH
IIb-9	(5) Cl	(2) Cl	CH_2	OH
IIb-10	(5) Cl	-	CH_2	$OCH_2CH=CH_2$
IIb-11	(5) Cl	-	CH_2	OC_4H_9-i
IIb-12	(5) Cl	-	CH_2	
IIb-13	(5) Cl	-		$OCH_2CH=CH_2$
IIb-14	(5) Cl	-		OC_2H_5
IIb-15	(5) Cl	-		OCH_3

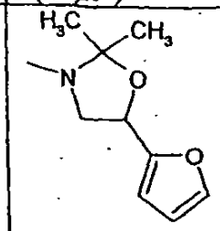
Beispiele für die als erfindungsgemäße Herbizid-Safener ganz besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (IIc) sind in der nachstehenden Tabelle 4 aufgeführt.



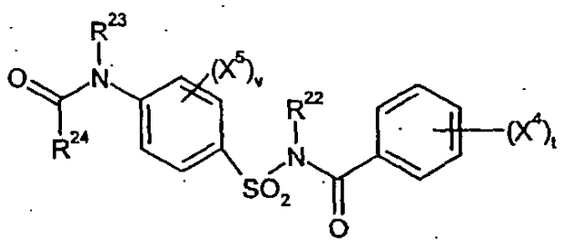
(IIc)

Tabelle 4: Beispiele für die Verbindungen der Formel (IIc)

Beispiel-Nr.	R^{16}	$N(R^{17},R^{18})$
IIc-1	$CHCl_2$	$N(CH_2CH=CH_2)_2$
IIc-2	$CHCl_2$	
IIc-3	$CHCl_2$	
IIc-4	$CHCl_2$	
IIc-5	$CHCl_2$	
IIc-6	$CHCl_2$	

Beispiel-Nr.	R^{16}	$N(R^{17},R^{18})$
IIc-7	$CHCl_2$	

Beispiele für die als erfindungsgemäße Herbizid-Safener ganz besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (IId) sind in der nachstehenden Tabelle 5 aufgeführt.



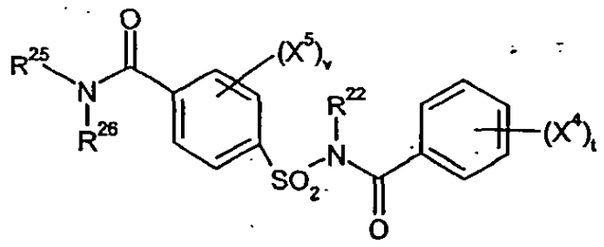
(IId)

Tabelle 5: Beispiele für die Verbindungen der Formel (IId)

Beispiel-Nr.	R^{22}	R^{23}	R^{24}	(Positionen) $(X^4)_t$	(Positionen) $(X^5)_v$
IId-1	H	H	CH_3	(2) OCH_3	-
IId-2	H	H	C_2H_5	(2) OCH_3	-
IId-3	H	H	C_3H_7-n	(2) OCH_3	-
IId-4	H	H	C_3H_7-i	(2) OCH_3	-
IId-5	H	H		(2) OCH_3	-
IId-6	H	H	CH_3	(2) OCH_3 (5) CH_3	-
IId-7	H	H	C_2H_5	(2) OCH_3 (5) CH_3	-
IId-8	H	H	C_3H_7-n	(2) OCH_3 (5) CH_3	-
IId-9	H	H	C_3H_7-i	(2) OCH_3 (5) CH_3	-

Beispiel-Nr.	R^{22}	R^{23}	R^{24}	(Positionen) $(X^4)_t$	(Positionen) $(X^5)_v$
IId-10	H	H		(2) OCH_3 (5) CH_3	-
IId-11	H	H	OCH_3	(2) OCH_3 (5) CH_3	-
IId-12	H	H	OC_2H_5	(2) OCH_3 (5) CH_3	-
IId-13	H	H	OC_3H_7-i	(2) OCH_3 (5) CH_3	-
IId-14	H	H	SCH_3	(2) OCH_3 (5) CH_3	-
IId-15	H	H	SC_2H_5	(2) OCH_3 (5) CH_3	-
IId-16	H	H	SC_3H_7-i	(2) OCH_3 (5) CH_3	-
IId-17	H	H	$NHCH_3$	(2) OCH_3 (5) CH_3	-
IId-18	H	H	NHC_2H_5	(2) OCH_3 (5) CH_3	-
IId-19	H	H	NHC_3H_7-i	(2) OCH_3 (5) CH_3	-
IId-20	H	H		(2) OCH_3 (5) CH_3	-
IId-21	H	H	$NHCH_3$	(2) OCH_3	-
IId-22	H	H	NHC_3H_7-i	(2) OCH_3	-
IId-23	H	H	$N(CH_3)_2$	(2) OCH_3	-
IId-24	H	H	$N(CH_3)_2$	(3) CH_3 (4) CH_3	-
IId-25	H	H	CH_2-O-CH_3	(2) OCH_3	-

Beispiele für die als erfindungsgemäße Herbizid-Safener ganz besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (IIe) sind in der nachstehenden Tabelle 6 aufgeführt.



(IIe)

Tabelle 6: Beispiele für die Verbindungen der Formel (IIe)

Beispiel-Nr.	R^{22}	R^{25}	R^{26}	(Positionen) $(X^4)_t$	(Positionen) $(X^5)_v$
IIe-1	H	H	CH_3	(2) OCH_3	-
IIe-2	H	H	C_2H_5	(2) OCH_3	-
IIe-3	H	H	C_3H_7-n	(2) OCH_3	-
IIe-4	H	H	C_3H_7-i	(2) OCH_3	-
IIe-5	H	H		(2) OCH_3	-
IIe-6	H	CH_3	CH_3	(2) OCH_3	-
IIe-7	H	H	CH_3	(2) OCH_3 (5) CH_3	-
IIe-8	H	H	C_2H_5	(2) OCH_3 (5) CH_3	-
IIe-9	H	H	C_3H_7-n	(2) OCH_3 (5) CH_3	-
IIe-10	H	H	C_3H_7-i	(2) OCH_3 (5) CH_3	-
IIe-11	H	H		(2) OCH_3 (5) CH_3	-
IIe-12	H	CH_3	CH_3	(2) OCH_3 (5) CH_3	-

Als die die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernde Verbindung [Komponente (b')] sind Cloquintocet-mexyl, Fenchlorazol-ethyl, Isoxadifen-ethyl, Mefenpyr-diethyl, Furilazole, Fenclorim, Cumyluron, Dymron, Dimepiperate und die Verbindungen IIe-5 und IIe-11 am meisten bevorzugt, wobei Cloquintocet-mexyl und Mefenpyr-diethyl besonders hervorgehoben seien.

Beispiele für die erfindungsgemäßen selektiv herbiziden Kombinationen aus jeweils einem Wirkstoff der Formel (I) und jeweils einem der oben definierten Safener sind in der nachstehenden Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7: Beispiele für die erfindungsgemäßen Kombinationen

Wirkstoffe der Formel (I)	Safener
I-a	Cloquintocet-mexyl
I-a	Fenchlorazole-ethyl
I-a	Isoxadifen-ethyl
I-a	Mefenpyr-diethyl
I-a	Furilazole
I-a	Fenclorim
I-a	Cumyluron
I-a	Daimuron /Dymron
I-a	Dimepiperate
I-a	Ile-11
I-a	Ile-5
I-b	Cloquintocet-mexyl
I-b	Fenchlorazole-ethyl
I-b	Isoxadifen-ethyl
I-b	Mefenpyr-diethyl
I-b	Furilazole
I-b	Fenclorim
I-b	Cumyluron
I-b	Daimuron /Dymron
I-b	Dimepiperate
I-b	Ile-11
I-b	Ile-5
I-c	Cloquintocet-mexyl
I-c	Fenchlorazole-ethyl
I-c	Isoxadifen-ethyl
I-c	Mefenpyr-diethyl
I-c	Furilazole
I-c	Fenclorim

Wirkstoffe der Formel (I)	Safener
I-c	Cumyluron
I-c	Daimuron /Dymron
I-c	Dimepiperate
I-c	Ile-5
I-c	Ile-11
I-d	Cloquintocet-mexyl
I-d	Fenchlorazole-ethyl
I-d	Isoxadifen-ethyl
I-d	Mefenpyr-diethyl
I-d	Furilazole
I-d	Fenclorim
I-d	Cumyluron
I-d	Daimuron /Dymron
I-d	Dimepiperate
I-d	Ile-11
I-d	Ile-5
I-e	Cloquintocet-mexyl
I-e	Fenchlorazole-ethyl
I-e	Isoxadifen-ethyl
I-e	Mefenpyr-diethyl
I-e	Furilazole
I-e	Fenclorim
I-e	Cumyluron
I-e	Daimuron /Dymron
I-e	Dimepiperate
I-e	Ile-5
I-e	Ile-11
I-f	Cloquintocet-mexyl
I-f	Fenchlorazole-ethyl
I-f	Isoxadifen-ethyl
I-f	Mefenpyr-diethyl
I-f	Furilazole
I-f	Fenclorim
I-f	Cumyluron

Wirkstoffe der Formel (I)	Safener
I-f	Daimuron /Dymron
I-f	Dimepiperate
I-f	Ile-5
I-f	Ile-11
I-g	Cloquintocet-mexyl
I-g	Fenchlorazole-ethyl
I-g	Isoxadifen-ethyl
I-g	Mefenpyr-diethyl
I-g	Furilazole
I-g	Fenclorim
I-g	Cumyluron
I-g	Daimuron /Dymron
I-g	Dimepiperate
I-g	Ile-5
I-g	Ile-11

Die als Safener erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel (IIa) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. WO-A-91/07874, WO-A-95/07897).

Die als Safener erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel (IIb) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP-A-191 736)

Die als Safener erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel (IIc) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. DE-A-2 218 097, DE-A-2 350 547).

Die als Safener erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel (IId) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. DE-A-19 621 522/US-A-6 235 680).

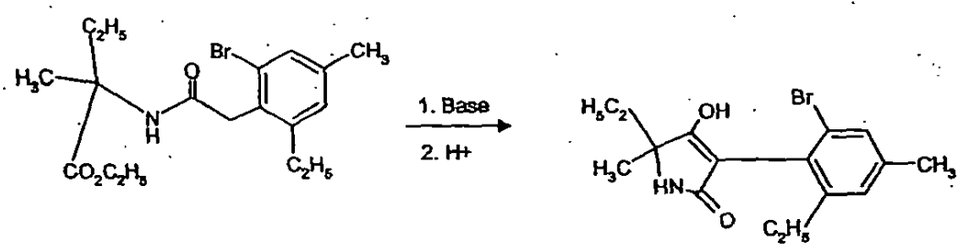
Die als Safener erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel (IIe) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verbindungen hergestellt werden (vgl. WO-A-99/66795/US-A-6 251 827).

Es wurde nun überraschend gefunden, dass die oben definierten Wirkstoffkombinationen aus substituierten cyclischen Ketoenolen der allgemeinen Formel (I) und Safenern (Antidots) aus der oben aufgeführten Komponente (b') bei sehr guter Nutzpflanzen-Verträglichkeit eine besonders hohe herbizide Wirksamkeit aufweisen und in verschiedenen Kulturen, insbesondere in Getreide (vor allem Weizen), aber auch in Soja, Kartoffeln, Mais und Reis zur selektiven Unkrautbekämpfung verwendet werden können.

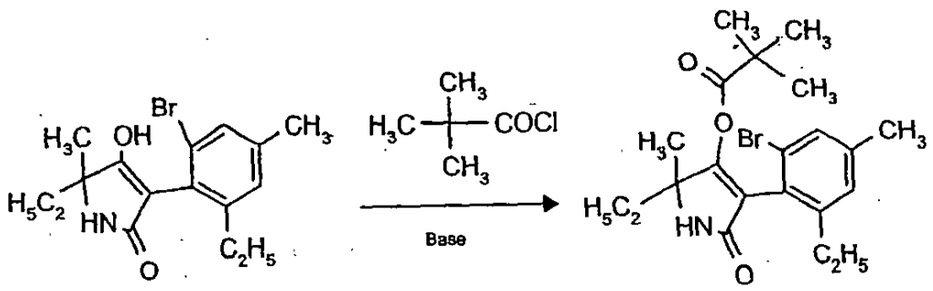
Dabei ist es als überraschend anzusehen, dass aus einer Vielzahl von bekannten Safenern oder Antidots, die befähigt sind, die schädigende Wirkung eines Herbizids auf die Kulturpflanzen zu antagonisieren, gerade die oben aufgeführten Verbindungen der Komponente (b') geeignet sind, die schädigende Wirkung von substituierten cyclischen Ketoenolen auf die Kulturpflanzen annähernd vollständig aufzuheben, ohne dabei die herbizide Wirksamkeit gegenüber den Unkräutern maßgeblich zu beeinträchtigen.

Hervorgehoben sei hierbei die besonders vorteilhafte Wirkung der besonders und am meisten bevorzugten Kombinationspartner aus der Komponente (b'), insbesondere hinsichtlich der Schonung von Getreidepflanzen, wie z.B. Weizen, Gerste und Roggen, aber auch Mais und Reis, als Kulturpflanzen.

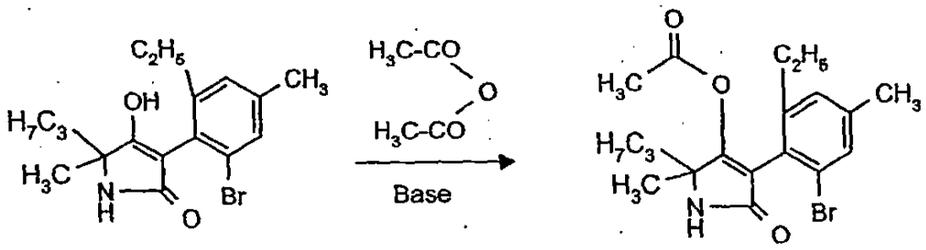
Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (A) N-[(2-Brom-4-methyl-6-ethyl)-phenylacetyl]-2-amino-2-methyl-buttersäureethylester als Ausgangsstoff, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



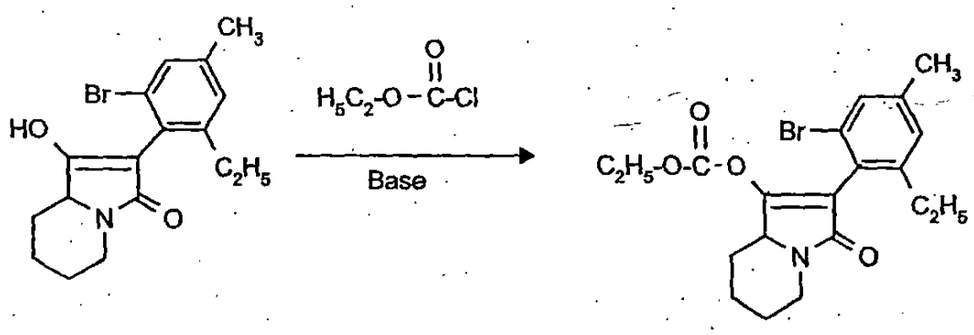
Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (Bα) 3-[(2-Brom-4-methyl-6-ethyl)-phenyl]-5-ethyl-5-methyl-pyrrolidin-2,4-dion und Pivaloylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



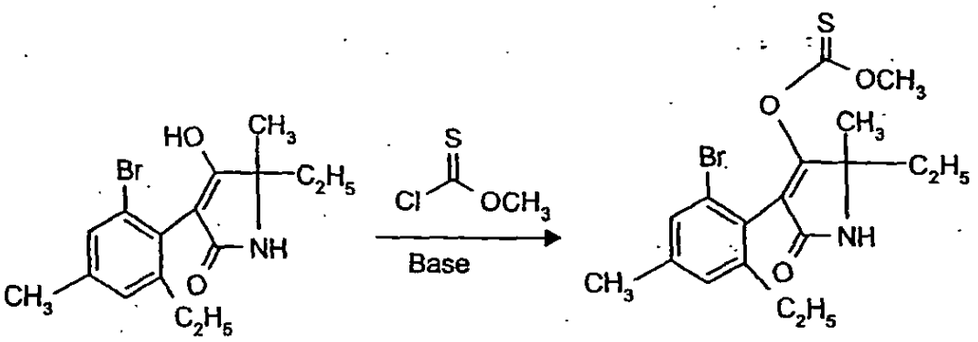
Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (B) (Variante ß) 3-[(2-Brom-4-methyl-6-ethyl)-phenyl]-5-propyl-5-methyl-pyrrolidin-2,4-dion und Acetanhydrid als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



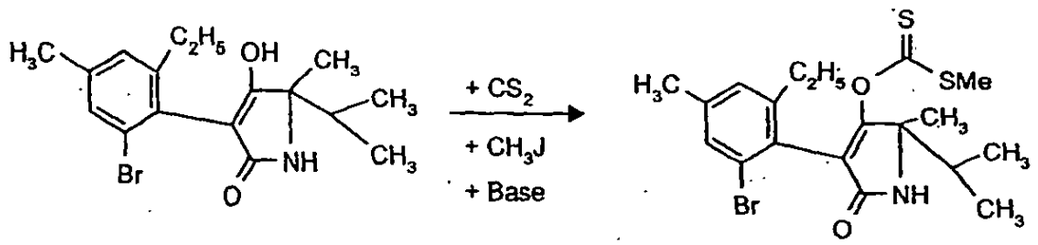
Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (C) 3-[(2-Brom-4-methyl-6-ethyl)-phenyl]-1,5-tetramethylen-pyrrolidon-2,4-dion und Chlorameisensäureethylester als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



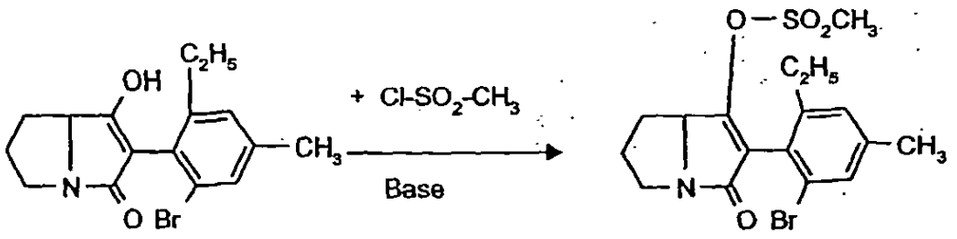
Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (D), Variante α 3-[(2-Brom-4-methyl-6-ethyl)-phenyl]-5-ethyl-5-methyl-pyrrolidon-2,4-dion und Chlormonothioameisensäuremethylester als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf folgendermaßen wiedergegeben werden:



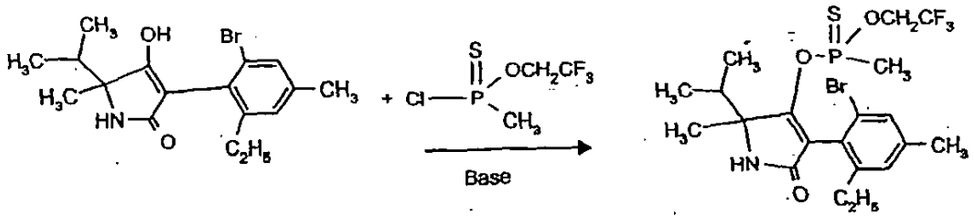
Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (D), Variante ß 3-[(2-Brom-4-methyl-6-ethyl)-phenyl]-5-isopropyl-5-methyl-pyrrolidin-2,4-dion, Schwefelkohlenstoff und Methyliodid als Ausgangskomponenten, so kann der Reaktionsverlauf wie folgt wiedergegeben werden:



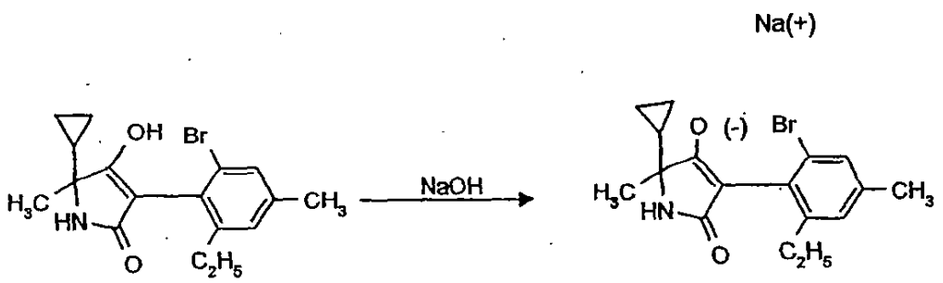
Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (E) 3-[(2-Brom-4-methyl-6-ethyl)-phenyl]-1,5-trimethylen-pyrrolidin-2,4-dion und Methansulfonsäurechlorid als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



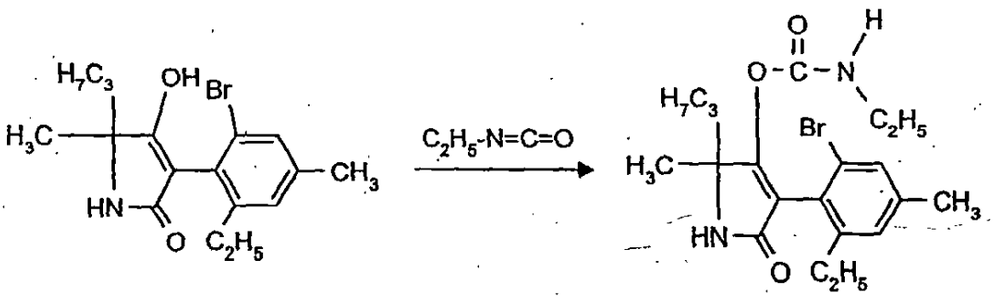
Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (F) 3-[(2-Brom-4-methyl-6-ethyl)-phenyl]-5-isopropyl-5-methyl-pyrrolidin-2,4-dion und Methanthio-phosphonsäurechlorid-(2,2,2-trifluorethyl-ester) als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



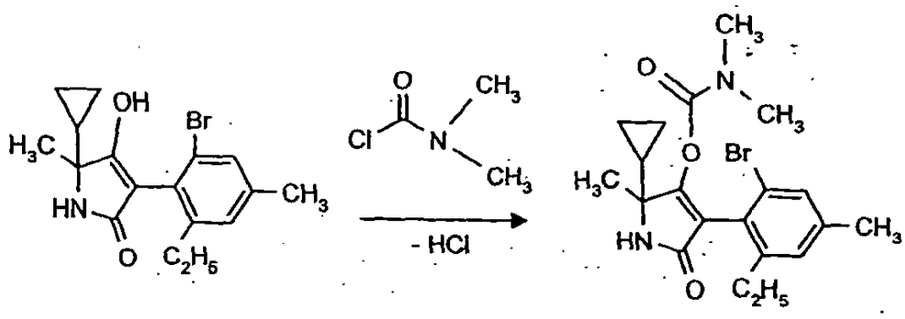
Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (G) 3-[(2-Brom-4-methyl-6-ethyl)-phenyl]-5-cyclopropyl-5-methyl-pyrrolidin-2,4-dion und NaOH als Komponenten, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



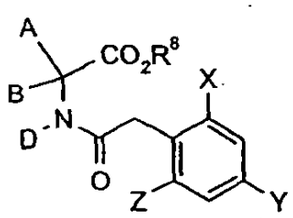
Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (H) Variante α 3-[(2-Brom-4-methyl-6-ethyl)-phenyl]-5-propyl-5-methyl-pyrrolidon-2,4-dion und Ethylisocyanat als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (H) Variante ß 3-[(2-Brom-4-methyl-6-ethyl)-phenyl]-5-cyclopropyl-5-methyl-pyrrolidin-2,4-dion und Dimethylcarbamidsäurechlorid als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Schema wiedergegeben werden:



Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (A) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (II),



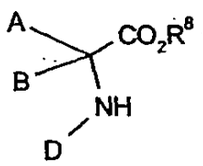
(II)

in welcher

A, B, D, X, Y, Z und R^8 die oben angegebene Bedeutungen haben,

sind neu.

Man erhält die Acylaminosäureester der Formel (II) beispielsweise, wenn man Aminosäurederivate der Formel (XIV),

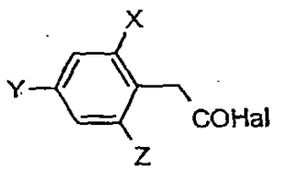


(XIV)

in welcher

A, B, R^8 und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (XV),



(XV)

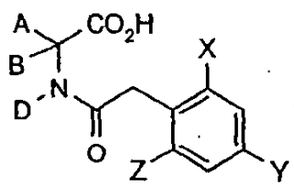
in welcher

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Chlor oder Brom steht,

acyliert (Chem. Reviews 52, 237-416 (1953); Bhattacharya, Indian J. Chem. 6, 341-5, 1968, eingangs zitierte Patentliteratur, z.B. WO 97/02243)

oder wenn man Acylaminosäuren der Formel (XVI),



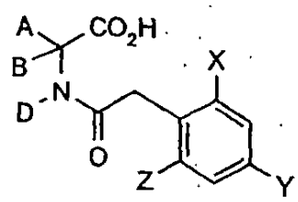
(XVI)

in welcher

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

verestert (Chem. Ind. (London) 1568 (1968)).

Die Verbindungen der Formel (XVI),



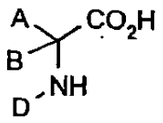
(XVI)

in welcher

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind ebenfalls neu.

Man erhält die Verbindungen der Formel (XVI), wenn man Aminosäuren der Formel (XVII),

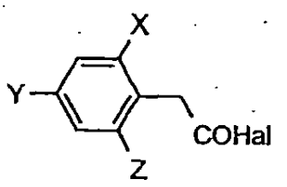


(XVII)

in welcher

A, B und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (XV),



(XV)

in welcher

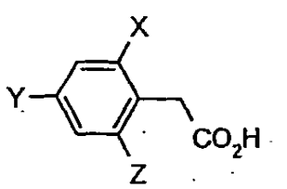
X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Chlor oder Brom steht,

nach Schotten-Baumann acyliert (Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 505).

Die Verbindungen der Formel (XV) sind teilweise neu und lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren herstellen (WO 97/02243).

Man erhält die Verbindungen der Formel (XV) beispielsweise, indem man substituierte Phenylessigsäuren der Formel (XVIII),



(XVIII)

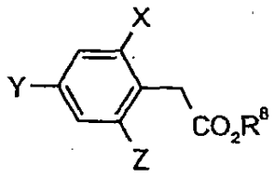
in welcher

X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Halogenierungsmitteln (z.B. Thionylchlorid, Thionylbromid, Oxalylchlorid, Phosgen, Phosphortrichlorid, Phosphortribromid oder Phosphorpentachlorid) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. gegebenenfalls chlorierten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol oder Methylenchlorid) bei Temperaturen von -20°C bis 150°C, bevorzugt von -10°C bis 100°C, umsetzt.

Die Verbindungen der Formel (XVIII) sind teilweise neu.

Man erhält die Verbindungen der Formel (XVIII) beispielsweise, indem man substituierte Phenylessigsäureester der Formel (XIX),



(XIX)

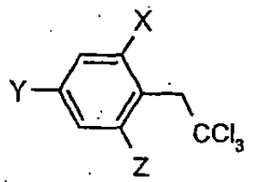
in welcher

X, Y, Z und R^8 die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart einer Säure (z.B. einer anorganischen Säure wie Chlorwasserstoffsäure) oder einer Base (z.B. eines Alkalihydroxids wie Natrium- oder Kaliumhydroxid) und gegebenenfalls eines Verdünnungsmittels (z.B. eines wässrigen Alkohols wie Methanol oder Ethanol) bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, bevorzugt zwischen 20°C und 100°C, hydrolysiert.

Die Verbindungen der Formel (XIX) sind ebenfalls teilweise neu und lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren herstellen (WO 97/02243).

Man erhält die Verbindungen der Formel (XIX) beispielsweise, indem man substituierte 1,1,1-Trichlor-2-phenylethane der Formel (XX),



(XX)

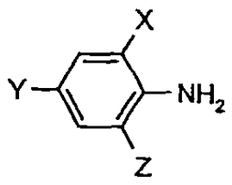
in welcher

X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

zunächst mit Alkoholaten (z.B. Alkalimetallalkoholaten wie Natriummethylat oder Natriumethylat) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. dem vom Alkoholat abgeleiteten Alkohol) bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, bevorzugt zwischen 20°C und 120°C, und anschließend mit einer Säure (bevorzugt eine anorganische Säure wie z.B. Schwefelsäure) bei Temperaturen zwischen -20°C und 150°C, bevorzugt 0°C und 100°C, umsetzt.

Die Verbindungen der Formel (XX) sind teilweise neu und lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren herstellen (WO 97/02243).

Man erhält die Verbindungen der Formel (XX) beispielsweise, wenn man Aniline der Formel (XXI),



(XXI)

in welcher

X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart eines Alkylnitrits der Formel (XXII),

$$R^{13}\text{-ONO} \qquad \text{(XXII)}$$

in welcher

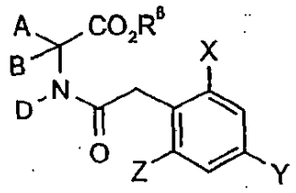
R^{13} für Alkyl, bevorzugt C_1-C_6-Alkyl steht,

in Gegenwart von Kupfer(II)-chlorid und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. eines aliphatischen Nitrils wie Acetonitril) bei einer Temperatur von -20°C bis 80°C, bevorzugt 0°C bis 60°C, mit Vinylidenchlorid (CH_2=CCl_2) umsetzt.

Die Verbindungen der Formel (XXI) sind teilweise neu und lassen sich nach im Prinzip allgemein bekannten Verfahren darstellen. Die Verbindungen der Formel (XXII) sind bekannte Verbindungen der Organischen Chemie. Kupfer(II)-chlorid und Vinylidenchlorid sind lange bekannt und käuflich.

Die Verbindungen der Formel (XIV) und (XVII) sind teilweise bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren darstellen (siehe z.B. Compagnon, Miocque Ann. Chim. (Paris) [14] 5, S. 11-22, 23-27 (1970)).

Weiterhin lassen sich die bei dem obigen Verfahren (A) verwendeten Ausgangsstoffe der Formel (II),

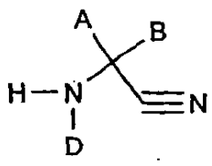


(II)

in welcher

A, B, D, X, Y, Z und R^8 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

herstellen, wenn man Aminonitrile der Formel (XXIII),

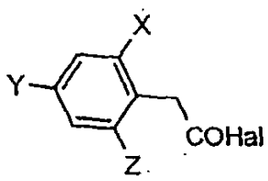


(XXIII)

in welcher

A, B und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (XV),

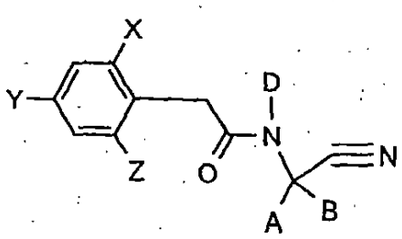


(XV)

in welcher

X, Y, Z und Hal die oben angegebenen Bedeutungen haben,

zu Verbindungen der Formel (XXIV),



(XXIV)

in welcher

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

umsetzt,

und diese anschließend einer sauren Alkoholyse unterwirft.

Die Verbindungen der Formel (XXIV) sind neu.

Die Verbindungen der Formel (XXIII) sind bekannt aus den eingangs erwähnten Anmeldungen.

Die zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (B), (C), (D), (E), (F), (G) und (H) außerdem als Ausgangsstoffe benötigten Säurehalogenide der Formel (III), Carbonsäureanhydride der Formel (IV), Chlorameisensäureester oder Chlorameisensäurethioester der Formel (V), Chlormonothioameisensäureester oder Chlordithioameisensäureester der Formel (VI), Alkylhalogenide der Formel (VII), Sulfonsäurechloride der Formel (VIII), Phosphorverbindungen der Formel (IX) und Metallhydroxide, Metallalkoxide oder Amine der Formel (X) und (XI) und Isocyanate der Formel (XII) und Carbamidsäurechloride der Formel (XIII) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen bzw. anorganischen Chemie.

Die Verbindungen der Formeln (XIV) und (XVII) sind darüber hinaus aus den eingangs zitierten Patentanmeldungen bekannt und/oder lassen sich nach den dort angegebenen Methoden herstellen.

Das Verfahren (A) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (II), in welcher A, B, D, X, Y, Z und R^8 die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (A) alle gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon, sowie Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und tert.-Butanol.

Als Base (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B.

Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C_8-C_{10})ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natriummethylat, Natriumethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (A) wird im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) setzt man die Reaktionskomponente der Formel (II) und die deprotonierende Base im Allgemeinen in äquimolaren bis etwa doppeltäquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuss (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

Das Verfahren (Bα) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit Carbonsäurehalogeniden der Formel (III) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (Bα) alle gegenüber den Säurehalogeniden inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüber hinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan. Wenn die Hydrolysestabilität des Säurehalogenids es zulässt, kann die Umsetzung auch in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden.

Als Säurebindemittel kommen bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (Bα) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecen (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkali-metall-carbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

Die Reaktionstemperatur kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (Bα) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (Bα) werden die Ausgangsstoffe der Formel (I-a) und das Carbonsäurehalogenid der Formel (III) im Allgemeinen jeweils in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäurehalogenid in einem größeren Überschuss (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Das Verfahren (Bß) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit Carbonsäureanhydriden der Formel (IV) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (Bß) vorzugsweise diejenigen Verdünnungsmittel verwendet werden, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen. Im übrigen kann auch ein im Überschuss eingesetztes Carbonsäureanhydrid gleichzeitig als Verdünnungsmittel fungieren.

Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen beim Verfahren (Bß) vorzugsweise diejenigen Säurebindemittel in Frage, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen.

Die Reaktionstemperatur kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (Bß) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (Bß) werden die Ausgangsstoffe der Formel (I-a) und das Carbonsäureanhydrid der Formel (IV) im Allgemeinen in jeweils angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäureanhydrid in einem größeren Überschuss (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Im Allgemeinen geht man so vor, dass man Verdünnungsmittel und im Überschuss vorhandenes Carbonsäureanhydrid sowie die entstehende Carbonsäure durch Destillation oder durch Waschen mit einem organischen Lösungsmittel oder mit Wasser entfernt.

Das Verfahren (C) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethiolestern der Formel (V) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Als Säurebindemittel kommen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, DABCO, DBU, DBA, Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkalimetallcarbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle gegenüber den Chlorameisensäureestern bzw. Chlorameisensäurethiolestern inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenwasserstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüber hinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan.

Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Die Reaktionstemperatur liegt im Allgemeinen zwischen -20°C und +100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (C) wird im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) werden die Ausgangsstoffe der Formel (I-a) und der entsprechende Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethiolester der Formel (V) im Allgemeinen jeweils in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuss (bis zu 2 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im Allgemeinen geht man so vor, dass man ausgefallene Salze entfernt und das verbleibende Reaktionsgemisch durch Abziehen des Verdünnungsmittels einengt.

Das erfindungsgemäße Verfahren (D) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit (Dα) Verbindungen der Formel (VI) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels oder (Dβ) Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Alkylhalogeniden der Formel (VII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt.

Beim Herstellungsverfahren (Dα) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (I-a) ca. 1 Mol Chlormonothioameisensäureester bzw. Chlordithioameisensäureester der Formel (VI) bei 0 bis 120°C, vorzugsweise bei 20 bis 60°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Ester, Amide, Sulfone, Sulfoxide, aber auch Halogenalkane.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Ethylacetat, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat das Enolatsalz der Verbindung (I-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin und Triethylamin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Beim Herstellungsverfahren (Dβ) setzt man pro Mol Ausgangsverbindungen der Formel (I-a) jeweils die äquimolare Menge bzw. einen Überschuss Schwefelkohlenstoff zu. Man arbeitet hierbei vorzugsweise bei Temperaturen von 0 bis 50°C und insbesondere bei 20 bis 30°C.

Oft ist es zweckmäßig zunächst aus den Verbindungen der Formel (I-a) durch Zusatz einer Base (wie z.B. Kaliumtertiärbutylat oder Natriumhydrid) das entsprechende Salz herzustellen. Man setzt die Verbindung (I-a) jeweils so lange mit Schwefelkohlenstoff um, bis die Bildung der Zwischenverbindung abgeschlossen ist, z.B. nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur.

Als Basen können beim Verfahren (Dβ) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetallhydride, Alkalimetallalkoholate, Alkali- oder Erdalkalimetallcarbonate oder -hydrogencarbonate oder Stickstoffbasen. Genannt seien beispielsweise Natriumhydrid, Natriummethanolat, Natriumhydroxid, Calciumhydroxid, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Triethylamin, Dibenzylamin, Diisopropylethylamin, Pyridin, Chinolin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) und Diazabicycloundecen (DBU).

Als Verdünnungsmittel können bei diesem Verfahren alle üblichen Lösungsmittel verwendet werden.

Vorzugsweise sind verwendbar aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol oder Toluol, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol oder Ethylenglykol, Nitrile wie Acetonitril, Ether wie

Tetrahydrofuran oder Dioxan, Amide wie Dimethylformamid oder andere polare Lösungsmittel wie Dimethylsulfoxid oder Sulfolan.

Die weitere Umsetzung mit dem Alkylhalogenid der Formel (VII) erfolgt vorzugsweise bei 0 bis 70°C und insbesondere bei 20 bis 50°C. Hierbei wird mindestens die äquimolare Menge Alkylhalogenid eingesetzt.

Man arbeitet bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck, vorzugsweise bei Normaldruck.

Die Aufarbeitung erfolgt wiederum nach üblichen Methoden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (E) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit Sulfonsäurechloriden der Formel (VIII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Beim Herstellungsverfahren (E) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (I-a) ca. 1 Mol Sulfonsäurechlorid der Formel (VIII) bei -20 bis 150°C, vorzugsweise bei 20 bis 70°C um.

Das Verfahren (E) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt.

Als Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Ester, Amide, Nitrile, Sulfone, Sulfoxide oder halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Ethylacetat, Dimethylformamid, Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindung (I-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin und Triethylamin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (F) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit Phosphorverbindungen der Formel (IX) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Beim Herstellungsverfahren (F) setzt man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (I-e) auf 1 Mol der Verbindung (I-a), 1 bis 2, vorzugsweise 1 bis 1,3 Mol der Phosphorverbindung der Formel (IX) bei Temperaturen zwischen -40°C und 150°C, vorzugsweise zwischen -10 und 110°C um.

Das Verfahren (F) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt.

Als Verdünnungsmittel kommen alle inerten, polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Ester, Amide, Nitrile, Sulfide, Sulfone, Sulfoxide etc.

Vorzugsweise werden Acetonitril, Ethylacetat, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Methylenchlorid eingesetzt.

Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage wie Hydroxide, Carbonate oder Amine. Beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin und Triethylamin aufgeführt.

Die Umsetzung kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden der Organischen Chemie. Die Endprodukte werden vorzugsweise durch Kristallisation, chromatographische Reinigung oder durch sogenanntes "Andestillieren", d.h. Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum gereinigt.

Das Verfahren (G) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit Metallhydroxiden bzw. Metallalkoxiden der Formel (X) oder Aminen der Formel (XI), gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (G) vorzugsweise Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether oder aber Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, aber auch Wasser eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren (G) wird im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Die Reaktionstemperatur liegt im Allgemeinen zwischen -20°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (H) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit (Hα) Verbindungen der Formel (XII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oder (Hβ) mit Verbindungen der Formel (XIII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Bei Herstellungsverfahren (Hα) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (I-a) ca. 1 Mol Isocyanat der Formel (XII) bei 0 bis 100°C, vorzugsweise bei 20 bis 50°C um.

Das Verfahren (Hα) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt.

Als Verdünnungsmittel kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Ester, Amide, Nitrile, Sulfone oder Sulfoxide.

Gegebenenfalls können Katalysatoren zur Beschleunigung der Reaktion zugesetzt werden. Als Katalysatoren können sehr vorteilhaft zinnorganische Verbindungen, wie z.B. Dibutylzinndilaurat eingesetzt werden.

Es wird vorzugsweise bei Normaldruck gearbeitet.

Beim Herstellungsverfahren (Hβ) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (I-a) ca. 1 Mol Carbamidsäurechlorid der Formel (XIII) bei 0 bis 150°C, vorzugsweise bei 20 bis 70°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Ester, Amide, Sulfone, Sulfoxide oder halogenierte Kohlenwasserstoffe.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Ethylacetat, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindung (I-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Triethylamin oder Pyridin genannt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütertoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie können vorzugsweise als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden.

Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Armadillidium vulgare, Porcellio scaber.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus carpophagus, Scutigera spp.

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. Scutigerella immaculata.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. Lepisma saccharina.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. Onychiurus armatus.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. Acheta domesticus, Gryllotalpa spp., Locusta migratoria migratorioides, Melanoplus spp., Schistocerca gregaria.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Leucophaea maderae, Blattella germanica.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Reticulitermes spp.

Aus der Ordnung der Phthiraptera z.B. Pediculus humanus corporis, Haematopinus spp., Linognathus spp., Trichodectes spp., Damalinia spp.

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. Hercinothrips femoralis, Thrips tabaci, Thrips palmi, Frankliniella occidentalis.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Eurygaster spp., Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus, Triatoma spp.

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Aphis fabae, Aphis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp., Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp., Psylla spp.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella xylostella, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Mamestra brassicae, Panolis flammea, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana, Cnaphalocerus spp., Oulema oryzae.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica, Lissorhoptrus oryzophilus.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa, Hylemyia spp., Liriomyza spp.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp.

Aus der Klasse der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans, Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp., Hemitarsonemus spp., Brevipalpus spp.

Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Globodera spp., Meloidogyne

spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp., Bursaphelenchus spp.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Wirkstoffkombinationen können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen bzw. Aufwandmengen auch als Herbizide verwendet werden. Die Verbindungen lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- oder Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

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 erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren 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, Stengel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen 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 bzw. Wirkstoffkombinationen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Spritzen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

Die Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden 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 in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

z.B. Ammoniumsalze und 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 in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

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

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.

Die Formulierungen enthalten im Allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% 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 in Frage:

Fungizide:

Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin,

Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutyl, Bialaphos, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat,

Calciumpolysulfid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Clozylacon, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinil, Cyprofuram,

Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Diniconazol-M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithione, Ditalimfos, Dithianon, Dodemorph, Dodine, Drazoxolon,

Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol,

Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzon, Fluazinam, Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Alminium, Fosetyl-Natrium, Fthalid, Fuberidazol, Furalaxyl, Furametpyr, Furcarbonil, Furconazol, Furconazol-cis, Furmecyclox,

Guazatin,

Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,

Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilat, Iminoctadinetriacetat, Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Irumamycin, Isoprothiolan, Isovaledione,

Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung,

Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax, Mildiomycin, Myclobutanil, Myclozolin,

Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,

Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthiin,

Paclobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Picoxystrobin, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Polyoxorim, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propanosine-Natrium, Propiconazol, Propineb, Pyraclostrobin, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon, Pyroxyfur,

Quinconazol, Quintozen (PCNB),

Schwefel und Schwefel-Zubereitungen,

Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thifluzamide, Thiophanate-methyl, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-methyl, Tolylfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutil, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Trifloxystrobin, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,

Uniconazol,

Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol,

Zarilamid, Zineb, Ziram sowie

Dagger G,

OK-8705,

OK-8801,

α-(1,1-Dimethylethyl)-ß-(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

α-(2,4-Dichlorphenyl)-ß-fluor-b-propyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

α-(2,4-Dichlorphenyl)-ß-methoxy-a-methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

α-(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)-ß-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methylen]-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

(5RS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon,

(E)-a-(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid,

{2-Methyl-1-[[[1-(4-methylphenyl)-ethyl]-amino]-carbonyl]-propyl}-carbaminsäure-1-isopropylester

1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim,

1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion,

1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion,

1-[(Diiodmethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol,

1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-imidazol,

1-[[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol,

1-[1-[2-[(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol,

1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol,

2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-4'-trifluor-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid,

2,2-Dichlor-N-[1-(4-chlorphenyl)-ethyl]-1-ethyl-3-methyl-cyclopropancarboxamid,

2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat,

2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid,

2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid,

2-(2,3,3-Triiod-2-propenyl)-2H-tetrazol,

2-[(1-Methylethyl)-sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol,

2-[[6-Deoxy-4-O-(4-O-methyl-ß-D-glycopyranosyl)-a-D-glucopyranosyl]-amino]-4-methoxy-1H-pyrrolo[2,3-d]pyrimidin-5-carbonitril,

2-Aminobutan,

2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril,

2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid,

2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyanatomethyl)-acetamid,

2-Phenylphenol(OPP),

3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion,

3,5-Dichlor-N-[cyan[(1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamid,

3-(1,1-Dimethylpropyl-1-oxo-1H-inden-2-carbonitril,

3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin,

4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid,

4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-on,

8-(1,1-Dimethylethyl)-N-ethyl-N-propyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-methanamin,

8-Hydroxychinolinsulfat,

9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,

bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxy]-2,5-thiophendicarboxylat,

cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol,

cis-4-[3-[4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholin-hydrochlorid,

Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat,

Kaliumhydrogencarbonat,

Methantetrathiol-Natriumsalz,

Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat,

Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninat,

Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat,

N-(2,3-Dichlor-4-hydroxyphenyl)-1-methyl-cyclohexancarboxamid,

N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid,

N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid,

N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid,

N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,

N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,

N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid;

N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl)-cyclopropancarboxamid,

N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid,

N-[3-Chlor-4,5-bis-(2-propinyloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid,

N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin -Natriumsalz,

O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat,

O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioat,

S-Methyl-1,2,3-benzothiadiazol-7-carbothioat,

spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-on,

4-[3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-fluorphenyl)-acryloyl]-morpholin

Bakterizide:

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

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Alpha-cypermethrin, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Betacyfluthrin, Bifenazate, Bifenthrin, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bistrifluron, BPMC, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butylpyridaben,

Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Chlovaporthrin, Chromafenozide, Cis-Resmethrin, Cispermethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidine, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazine,

Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlorvos, Dicofol, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn,

Eflusilanate, Emamectin, Empenthrin, Endosulfan, Entomopfthora spp., Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimfos,

Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenitrothion, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam, Fluazuron, Flubrocythrinate, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flumethrin, Flutenzine, Fluvalinate, Fonophos, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox, Furathiocarb,

Granuloseviren

Halofenozide, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydroprene,

Imidacloprid, Indoxacarb, Isazofos, Isofenphos, Isoxathion, Ivermectin,

Kernpolyederviren

Lambda-cyhalothrin, Lufenuron

Malathion, Mecarbam, Metaldehyd, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methoprene, Methomyl, Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Milbemycin, Monocrotophos,

Naled, Nitenpyram, Nithiazine, Novaluron

Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M

Paecilomyces fumosoroseus, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos A, Pirimiphos M, Profenofos, Promecarb, Propargite, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen,

Quinalphos,

Ribavirin

Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Sulfotep, Sulprofos,

Tau-fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temivinphos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetradifon Theta-cypermethrin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thuringiensin, Tralocythrin, Tralomethrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,

Vamidothion, Vaniliprole, Verticillium lecanii

YI 5302

Zeta-cypermethrin, Zolaprofos

(1R-cis)-[5-(Phenylmethyl)-3-furanyl]-methyl-3-[(dihydro-2-oxo-3(2H)-furanyliden)-methyl]-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat

(3-Phenoxyphenyl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylat

1-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]tetrahydro-3,5-dimethyl-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H)-imin

2-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-4-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-4,5-dihydro-oxazol

2-(Acetlyoxy)-3-dodecyl-1,4-naphthalindion

2-Chlor-N-[[[4-(1-phenylethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid

2-Chlor-N-[[[4-(2,2-dichlor-1,1-difluorethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid

3-Methylphenyl-propylcarbamat

4-[4-(4-Ethoxyphenyl)-4-methylpentyl]-1-fluor-2-phenoxy-benzol

4-Chlor-2-(1,1-dimethylethyl)-5-[[2-(2,6-dimethyl-4-phenoxyphenoxy)ethyl]thio]-3(2H)-pyridazinon

4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-pyridazinon

4-Chlor-5-[(6-chlor-3-pyridinyl)methoxy]-2-(3,4-dichlorphenyl)-3(2H)-pyridazinon

Bacillus thuringiensis strain EG-2348

Benzoesäure [2-benzoyl-1-(1,1-dimethylethyl)-hydrazid

Butansäure 2,2-dimethyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl-ester

[3-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-2-thiazolidinyliden]-cyanamid

Dihydro-2-(nitromethylen)-2H-1,3-thiazine-3(4H)-carboxaldehyd

Ethyl-[2-[[1,6-dihydro-6-oxo-1-(phenylmethyl)-4-pyridazinyl]oxy]ethyl]-carbamat

N-(3,4,4-Trifluor-1-oxo-3-butenyl)-glycin

N-(4-Chlorphenyl)-3-[4-(difluormethoxy)phenyl]-4,5-dihydro-4-phenyl-1H-pyrazol-1-carboxamid

N-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]-N'-methyl-N''-nitro-guanidin

N-Methyl-N'-(1-methyl-2-propenyl)-1,2-hydrazindicarbothioamid

N-Methyl-N'-2-propenyl-1,2-hydrazindicarbothioamid

O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat

N-Cyanomethyl-4-trifluormethyl-nicotinamid

3,5-Dichlor-1-(3,3-dichlor-2-propenyloxy)-4-[3-(5-trifluormethylpyridin-2-yloxy)-propoxy]-benzol

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne dass der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muss.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff bzw. Wirkstoffkombinationen durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

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 (Genetic 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, 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 erhielten, 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, Raps, Rüben, Zuckerrohr sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften ("Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten 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, beispielsweise 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), Nucotn® (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").

Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft mit den erfindungsgemäßen Verbindungen 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 vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Phtirus spp., Solenopotes spp.

Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B. Trimenopon spp., Menopon spp., Trinoton spp., Bovicola spp., Werneckiella spp., Lepikentron spp., Damalina spp., Trichodectes spp., Felicola spp.

Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocerina sowie Brachycerina z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Simulium spp., Eusimulium spp., Phlebotomus spp., Lutzomyia spp., Culicoides spp., Chrysops spp., Hybomitra spp., Atylotus spp., Tabanus spp., Haematopota spp., Philipomyia spp., Braula spp., Musca spp., Hydrotaea spp., Stomoxys spp., Haematobia spp., Morellia spp., Fannia spp., Glossina spp., Calliphora spp., Lucilia spp., Chrysomyia spp., Wohlfahrtia spp., Sarcophaga spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Gasterophilus spp., Hippobosca spp., Lipoptena spp., Melophagus spp.

Aus der Ordnung der Siphonapterida z.B. Pulex spp., Ctenocephalides spp., Xenopsylla spp., Ceratophyllus spp.

Aus der Ordnung der Heteropterida z.B. Cimex spp., Triatoma spp., Rhodnius spp., Panstrongylus spp.

Aus der Ordnung der Blattarida z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Blattela germanica, Supella spp.

Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Meta- sowie Mesostigmata z.B. Argas spp., Ornithodorus spp., Otobius spp., Ixodes spp., Amblyomma spp., Boophilus spp., Dermacentor spp., Haemophysalis spp., Hyalomma spp., Rhipicephalus spp., Dermanyssus spp., Raillietia spp., Pneumonyssus spp., Sternostoma spp., Varroa spp.

Aus der Ordnung der Actinedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. Acarapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergates spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so dass durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitonal u.a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

Außerdem wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Wirkstoffkombinationen eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten genannt:

Käfer wie

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

Hautflügler wie

Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur.

Termiten wie

Kalotermes flavicollis, Cryptotermes brevis, Heterotermes indicola, Reticulitermes flavipes, Reticulitermes santonensis, Reticulitermes lucifugus, Mastotermes darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptotermes formosanus.

Borstenschwänze wie Lepisma saccharina.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen:

Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

Die Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im Allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralölhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindeöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise α-Monochlornaphthalin, verwendet.

Die organischen schwerflüchtigen öligen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, dass das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und dass das Insektizid-Fungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches oder ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder

Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.

Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällem vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch-chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.

Als zusätzliche Zumischpartner kommen vorzugsweise die in der WO 94/29 268 genannten Insektizide und Fungizide in Frage. Die in diesem Dokument genannten Verbindungen sind ausdrücklicher Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

Als ganz besonders bevorzugte Zumischpartner können Insektizide, wie Chlorpyriphos, Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Imidacloprid, NI-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Transfluthrin, Thiacloprid, Methoxyphenoxid und Triflumuron,

sowie Fungizide wie Epoxyconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlorfluanid, Tolylfluanid, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat, N-Octyl-isothiazolin-3-on und 4,5-Dichlor-N-octylisothiazolin-3-on, sein.

Zugleich können die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Wirkstoffkombinationen zum Schutz vor Bewuchs von Gegenständen, insbesondere von Schiffskörpern, Sieben, Netzen, Bauwerken, Kaianlagen und Signalanlagen, welche mit See- oder Brackwasser in Verbindung kommen, eingesetzt werden.

Bewuchs durch sessile Oligochaeten, wie Kalkröhrenwürmer sowie durch Muscheln und Arten der Gruppe Ledamorpha (Entenmuscheln), wie verschiedene Lepas- und Scalpellum-Arten, oder durch Arten der Gruppe Balanomorpha (Seepocken), wie Balanus- oder Pollicipes-Species, erhöht den Reibungswiderstand von Schiffen und führt in der Folge durch erhöhten Energieverbrauch und darüber hinaus durch häufige Trockendockaufenthalte zu einer deutlichen Steigerung der Betriebskosten.

Neben dem Bewuchs durch Algen, beispielsweise Ectocarpus sp. und Ceramium sp., kommt insbesondere dem Bewuchs durch sessile Entomostraken-Gruppen, welche unter dem Namen Cirripedia (Rankenflusskrebse) zusammengefasst werden, besondere Bedeutung zu.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, eine hervorragende Antifouling (Antibewuchs)-Wirkung aufweisen.

Durch Einsatz von erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen

Wirkstoffen, kann auf den Einsatz von Schwermetallen wie z.B. in Bis(trialkylzinn)-sulfiden, Tri-*n*-butylzinnlaurat, Tri-*n*-butylzinnchlorid, Kupfer(I)-oxid, Triethylzinnchlorid, Tri-*n*-butyl(2-phenyl-4-chlorphenoxy)-zinn, Tributylzinnoxid, Molybdändisulfid, Antimonoxid, polymerem Butyltitanat, Phenyl-(bispyridin)-wismutchlorid, Tri-*n*-butylzinnfluorid, Manganethylenbisthiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisthiocarbamat, Zink- und Kupfersalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Bisdimethyldithiocarbamoylzinkethylenbisthiocarbamat, Zinkoxid, Kupfer(I)-ethylen-bisdithiocarbamat, Kupferthiocyanat, Kupfernaphthenat und Tributylzinnhalogeniden verzichtet werden oder die Konzentration dieser Verbindungen entscheidend reduziert werden.

Die anwendungsfertigen Antifoulingfarben können gegebenenfalls noch andere Wirkstoffe, vorzugsweise Algizide, Fungizide, Herbizide, Molluskizide bzw. andere Antifouling-Wirkstoffe enthalten.

Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel eignen sich vorzugsweise:

Algizide wie

2-*tert.*-Butylamino-4-cyclopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin, Dichlorophen, Diuron, Endothal, Fentinacetat, Isoproturon, Methabenzthiazuron, Oxyfluorfen, Quinoclamine und Terbutryn;

Fungizide wie

Benzo[*b*]thiophencarbonsäurecyclohexylamid-S,S-dioxid, Dichlofluanid, Fluorfolpet, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat, Tolylfluanid und Azole wie

Azaconazole, Cyproconazole, Epoxyconazole, Hexaconazole, Metconazole, Propiconazole und Tebuconazole;

Molluskizide wie

Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid, Thiodicarb und Trimethacarb;

oder herkömmliche Antifouling-Wirkstoffe wie

4,5-Dichlor-2-octyl-4-isothiazolin-3-on, Diiodmethylparatrylsulfon, 2-(N,N-Dimethylthiocarbamoylthio)-5-nitrothiazyl, Kalium-, Kupfer-, Natrium- und Zinksalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Pyridin-triphenylboran, Tetrabutyldistannoxan, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin, 2,4,5,6-Tetrachloroisophthalonitril, Tetramethylthiuramdisulfid und 2,4,6-Trichlorphenylmaleinimid.

Die verwendeten Antifouling-Mittel enthalten die erfindungsgemäßen Wirkstoff der erfindungsgemäßen Verbindungen in einer Konzentration von 0,001 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 20 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel enthalten desweiteren die üblichen Bestandteile wie z.B. in Ungerer, *Chem. Ind.* 1985, *37*, 730-732 und Williams, Antifouling Marine Coatings, Noyes, Park Ridge, 1973 beschrieben.

Antifouling-Anstrichmittel enthalten neben den algiziden, fungiziden, molluskiziden und erfindungsgemäßen insektiziden Wirkstoffen insbesondere Bindemittel.

Beispiele für anerkannte Bindemittel sind Polyvinylchlorid in einem Lösungsmittelsystem, chlorierter Kautschuk in einem Lösungsmittelsystem, Acrylharze in einem Lösungsmittelsystem insbesondere in einem wässrigen System, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymersysteme in Form wässriger Dispersionen oder in Form von organischen Lösungsmittelsystemen, Butadien/Styrol/Acrylnitril-Kautschuke, trocknende Öle, wie Leinsamenöl; Harzester oder modifizierte Hartharze in Kombination mit Teer oder Bitumina, Asphalt sowie Epoxyverbindungen, geringe Mengen Chlorkautschuk, chloriertes Polypropylen und Vinylharze.

Gegebenenfalls enthalten Anstrichmittel auch anorganische Pigmente, organische Pigmente oder Farbstoffe, welche vorzugsweise in Seewasser unlöslich sind. Ferner können Anstrichmittel Materialien, wie Kolophonium enthalten, um eine gesteuerte Freisetzung der Wirkstoffe zu ermöglichen. Die Anstriche können ferner Weichmacher, die rheologischen Eigenschaften beeinflussende Modifizierungsmittel sowie andere herkömmliche Bestandteile enthalten. Auch in Self-Polishing-Antifouling-Systemen können die erfindungsgemäßen Verbindungen oder die oben genannten Mischungen eingearbeitet werden.

Die Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen eignen sich auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Milben, die in geschlossenen Räumen, wie beispielsweise Wohnungen, Fabrikhallen, Büros, Fahrzeugkabinen u.ä. vorkommen. Sie können zur Bekämpfung dieser Schädlinge allein oder in Kombination mit anderen Wirk- und Hilfsstoffen in Haushaltsinsektizid-Produkten verwendet werden. Sie sind gegen sensible und resistente Arten sowie gegen alle Entwicklungsstadien wirksam. Zu diesen Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Scorpionidea z.B. Buthus occitanus.

Aus der Ordnung der Acarina z.B. Argas persicus, Argas reflexus, Bryobia ssp., Dermanyssus gallinae, Glyciphagus domesticus, Ornithodorus moubat, Rhipicephalus sanguineus, Trombicula

alfreddugesi, Neutrombicula autumnalis, Dermatophagoides pteronissimus, Dermatophagoides forinae.

Aus der Ordnung der Araneae z.B. Avicullariidae, Araneidae.

Aus der Ordnung der Opiliones z.B. Pseudoscorpiones chelifer, Pseudoscorpiones cheiridium, Opiliones phalangium.

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Porcellio scaber.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus, Polydesmus spp..

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus spp..

Aus der Ordnung der Zygentoma z.B. Ctenolepisma spp., Lepisma saccharina, Lepismodes inquilinus.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. Blatta orientalies, Blattella germanica, Blattella asahinai, Leucophaea maderae, Panchlora spp., Parcoblatta spp., Periplaneta australasiae, Periplaneta americana, Periplaneta brunnea, Periplaneta fuliginosa, Supella longipalpa.

Aus der Ordnung der Saltatoria z.B. Acheta domesticus.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Kalotermes spp., Reticulitermes spp.

Aus der Ordnung der Psocoptera z.B. Lepinatus spp., Liposcelis spp.

Aus der Ordnung der Coleptera z.B. Anthrenus spp., Attagenus spp., Dermestes spp., Latheticus oryzae, Necrobia spp., Ptinus spp., Rhizopertha dominica, Sitophilus granarius, Sitophilus oryzae, Sitophilus zeamais, Stegobium paniceum.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes aegypti, Aedes albopictus, Aedes taeniorhynchus, Anopheles spp., Calliphora erythrocephala, Chrysozona pluvialis, Culex quinquefasciatus, Culex pipiens, Culex tarsalis, Drosophila spp., Fannia canicularis, Musca domestica, Phlebotomus spp., Sarcophaga carnaria, Simulium spp., Stomoxys calcitrans, Tipula paludosa.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Achroia grisella, Galleria mellonella, Plodia interpunctella, Tinea cloacella, Tinea pellionella, Tineola bisselliella.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Ctenocephalides canis, Ctenocephalides felis, Pulex irritans, Tunga penetrans, Xenopsylla cheopis.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Camponotus herculeanus, Lasius fuliginosus, Lasius niger, Lasius umbratus, Monomorium pharaonis, Paravespula spp., Tetramorium caespitum.

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. Pediculus humanus capitis, Pediculus humanus corporis, Phthirus pubis.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Cimex hemipterus, Cimex lectularius, Rhodinus prolixus, Triatoma infestans.

Die Anwendung im Bereich der Haushaltsinsektizide erfolgt allein oder in Kombination mit anderen geeigneten Wirkstoffen wie Phosphorsäureestern, Carbamaten, Pyrethroiden, Wachstumsregulatoren oder Wirkstoffen aus anderen bekannten Insektizidklassen.

Die Anwendung erfolgt in Aerosolen, drucklosen Sprühmitteln, z.B. Pump- und Zerstäubersprays, Nebelautomaten, Foggern, Schäumen, Gelen, Verdampferprodukten mit Verdampferplättchen aus Cellulose oder Kunststoff, Flüssigverdampfern, Gel- und Membranverdampfern, propellergetriebenen Verdampfern, energielosen bzw. passiven Verdampfungssystemen, Mottenpapieren, Mottensäckchen und Mottengelen, als Granulate oder Stäube, in Streuködern oder Köderstationen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können auch als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

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

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Arachis, Beta, Brassica, Cucumis, Cucurbita, Helianthus, Daucus, Glycine, Gossypium, Ipomoea, Lactuca, Linum, Lycopersicon, Nicotiana, Phaseolus, Pisum, Solanum, Vicia.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Aegilops, Agropyron, Agrostis, Alopecurus, Apera, Avena, Brachiaria, Bromus, Cenchrus, Commelina, Cynodon, Cyperus, Dactyloctenium, Digitaria, Echinochloa, Eleocharis, Eleusine, Eragrostis, Eriochloa, Festuca, Fimbristylis, Heteranthera, Imperata, Ischaemum, Leptochloa, Lolium, Monochoria, Panicum, Paspalum, Phalaris, Phleum, Poa, Rottboellia, Sagittaria, Scirpus, Setaria, Sorghum.

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Allium, Ananas, Asparagus, Avena, Hordeum, Oryza, Panicum, Saccharum, Secale, Sorghum, Triticale, Triticum, Zea.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung, z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuss-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen sowie zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Wirkstoffkombinationen zeigen starke herbizide Wirksamkeit und ein breites Wirkungsspektrum bei Anwendung auf dem Boden und auf oberirdische Pflanzenteile. Sie eignen sich in gewissem Umfang auch zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in monokotylen und dikotylen Kulturen, sowohl im Vorauflauf- als auch im Nachauflauf-Verfahren.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können in bestimmten Konzentrationen bzw. Aufwandmengen auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen und pilzlichen oder bakteriellen Pflanzenkrankheiten verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- oder Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

Die Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lös-

liche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden 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 in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. Ammoniumsalze und 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 in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

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

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.

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 Herbiziden und/oder mit Stoffen, welche die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessern („Safenern") zur Unkrautbekämpfung verwendet werden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind. Es sind also auch Mischungen mit Unkrautbekämpfungsmitteln möglich, welche ein oder mehrere bekannte Herbizide und einen Safener enthalten.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise

Acetochlor, Acifluorfen (-sodium), Aclonifen, Alachlor, Alloxydim (-sodium), Ametryne, Amicarbazone, Amidochlor, Amidosulfuron, Anilofos, Asulam, Atrazine, Azafenidin, Azimsulfuron, Beflubutamid, Benazolin (-ethyl), Benfuresate, Bensulfuron (-methyl), Bentazon, Benzfendizone, Benzobicyclon, Benzofenap, Benzoylprop (-ethyl), Bialaphos, Bifenox, Bispyribac (-sodium), Bromobutide, Bromofenoxim, Bromoxynil, Butachlor, Butafenacil (-allyl), Butroxydim, Butylate, Cafenstrole, Caloxydim, Carbetamide, Carfentrazone (-ethyl), Chlomethoxyfen, Chloramben, Chloridazon, Chlorimuron (-ethyl), Chlornitrofen, Chlorsulfuron, Chlortoluron, Cinidon (-ethyl), Cinmethylin, Cinosulfuron, Clefoxydim, Clethodim, Clodinafop (-propargyl), Clomazone, Clomeprop, Clopyralid, Clopyrasulfuron (-methyl), Cloransulam (-methyl), Cumyluron, Cyanazine, Cybutryne, Cycloate, Cyclosulfamuron, Cycloxydim, Cyhalofop (-butyl), 2,4-D, 2,4-DB, Desmedipham, Diallate, Dicamba, Dichlorprop (-P), Diclofop (-methyl), Diclosulam, Diethatyl (-ethyl), Difenzoquat, Diflufenican, Diflufenzopyr, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor, Dimethametryn, Dimethenamid, Dimexyflam, Dinitramine, Diphenamid, Diquat, Dithiopyr, Diuron, Dymron, Epropodan, EPTC, Esprocarb, Ethalfluralin, Ethametsulfuron (-methyl), Ethofumesate, Ethoxyfen, Ethoxysulfuron, Etobenzanid, Fenoxaprop (-P-ethyl), Fentrazamide, Flamprop (-isopropyl, -isopropyl-L, -methyl), Flazasulfuron, Florasulam, Fluazifop (-P-butyl), Fluazolate, Flucarbazone (-sodium), Flufenacet, Flumetsulam, Flumiclorac (-pentyl), Flumioxazin, Flumipropyn, Flumetsulam, Fluometuron, Fluorochloridone, Fluoroglycofen (-ethyl), Flupoxam, Flupropacil, Flurpyrsulfuron (-methyl, -sodium), Flurenol (-butyl), Fluridone, Fluroxypyr (-butoxypropyl, -meptyl), Flurprimidol, Flurtamone, Fluthiacet (-methyl), Fluthiamide, Fomesafen, Foramsulfuron, Glufosinate (-ammonium), Glyphosate (-isopropylammonium), Halosafen, Haloxyfop (-ethoxyethyl, -P-methyl), Hexazinone, Imazamethabenz (-methyl), Imazamethapyr, Imazamox, Imazapic, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Imazosulfuron, Iodosulfuron (-methyl, -sodium), Ioxynil, Isopropalin, Isoproturon, Isouron, Isoxaben, Isoxachlortole, Isoxaflutole, Isoxapyrifop, Lactofen, Lenacil, Linuron, MCPA, Mecoprop, Mefenacet, Mesosulfurone, Mesotrione, Metamitron, Metaza-

chlor, Methabenzthiazuron, Metobenzuron, Metobromuron, (alpha-) Metolachlor, Metosulam, Metoxuron, Metribuzin, Metsulfuron (-methyl), Molinate, Monolinuron, Naproanilide, Napropamide, Neburon, Nicosulfuron, Norflurazon, Orbencarb, Oryzalin, Oxadiargyl, Oxadiazon, Oxasulfuron, Oxaziclomefone, Oxyfluorfen, Paraquat, Pelargonsäure, Pendimethalin, Pendralin, Pentoxazone, Phenmedipham, Picolinafen, Pinoxaden, Piperophos, Pretilachlor, Primisulfuron (-methyl), Profluazol, Prometryn, Propachlor, Propanil, Propaquizafop, Propisochlor, Propoxycarbazone (-sodium), Propyzamide, Prosulfocarb, Prosulfuron, Pyraflufen (-ethyl), Pyrazogyl, Pyrazolate, Pyrazosulfuron (-ethyl), Pyrazoxyfen, Pyribenzoxim, Pyributicarb, Pyridate, Pyridatol, Pyriftalid, Pyriminobac (-methyl), Pyrithiobac (-sodium), Quinchlorac, Quinmerac, Quinoclamine, Quizalofop (-P-ethyl, -P-tefuryl), Rimsulfuron, Sethoxydim, Simazine, Simetryn, Sulcotrione, Sulfentrazone, Sulfometuron (-methyl), Sulfosate, Sulfosulfuron, Tebutam, Tebuthiuron, Tepraloxydim, Terbuthylazine, Terbutryn, Thenylchlor, Thiafluamide, Thiazopyr, Thidiazimin, Thifensulfuron (-methyl), Thiobencarb, Tiocarbazil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron (-methyl), Triclopyr, Tridiphane, Trifluralin, Trifloxysulfuron, Triflusulfuron (-methyl), Tritosulfuron.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

Die Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im Allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 1 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 5 g und 5 kg pro ha.

Der vorteilhafte Effekt der Kulturpflanzen-Verträglichkeit der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen ist bei bestimmten Konzentrationsverhältnissen besonders stark ausgeprägt. Jedoch können die Gewichtsverhältnisse der Wirkstoffe in den Wirkstoffkombinationen in relativ großen Bereichen variiert werden. Im allgemeinen entfallen auf 1 Gewichtsteil Wirkstoff der Formel

(I) 0,001 bis 1000 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,01 bis 100 Gewichtsteile, besonders bevorzugt 0,05 bis 20 Gewichtsteile einer der oben unter (b') genannten, die Kulturpflanzen Verträglichkeit verbessernden Verbindungen (Antidots/Safener).

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen werden im allgemeinen in Form von Fertigformulierungen zur Anwendung gebracht. Die in den Wirkstoffkombinationen enthaltenen Wirkstoffe können aber auch in Einzelformulierungen bei der Anwendung gemischt, d.h. in Form von Tankmischungen zur Anwendung gebracht werden.

Für bestimmte Anwendungszwecke, insbesondere im Nachauflauf-Verfahren, kann es ferner vorteilhaft sein, in die Formulierungen als weitere Zusatzstoffe pflanzenverträgliche mineralische oder vegetabilische Öle (z.B. das Handelspräparat "Rako Binol") oder Ammoniumsalze wie z.B. Ammoniumsulfat oder Ammoniumrhodanid aufzunehmen.

Die neuen Wirkstoffkombinationen können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder der daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Stäuben oder Streuen.

Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können in einem gewissen Bereich variiert werden; sie hängen u.a. vom Wetter und von den Bodenfaktoren ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 0,001 und 5 kg pro ha, vorzugsweise zwischen 0,005 und 2 kg pro ha, besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 0,5 kg pro ha.

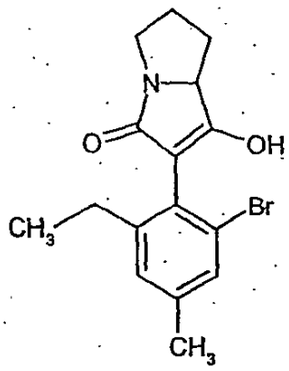
Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können vor und nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden, also im Vorauflauf und Nachauflauf-Verfahren.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Safener können je nach ihren Eigenschaften zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung der Samen) verwendet werden oder vor der Saat in die Saatfurchen eingebracht oder vor dem Herbizid separat angewendet werden oder zusammen mit dem Herbizid vor oder nach dem Ablaufen der Pflanzen angewendet werden.

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

Herstellungsbeispiele

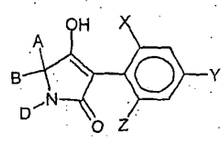
Beispiel I-a-1



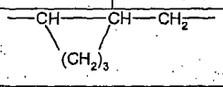
In einem 100 ml Dreihalskolben mit Thermometer und Rückflusskühler werden unter Argon 2 g Kalium-tert.-Butylat 95%ig-(17,3 mMol) in 5 ml Dimethylacetamid vorgelegt. Bei 30-40°C tropft man 4,9 g der Verbindung II-1 (13,3 mMol) in 5 ml Dimethylacetamid zu. Man rührt 1 Stunde bei 40°C unter dünnschichtchromatographischer Kontrolle. Die Reaktionslösung gibt man unter Rühren in 100 ml Eiswasser und stellt die Lösung mit konzentrierter Salzsäure auf pH = 2. Anschließend erfolgt säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (Dichlormethan:Essigsäureethylester 5:3).

Ausbeute: 4,45 g (91,5 % d.Th.), Fp. Zersetzung

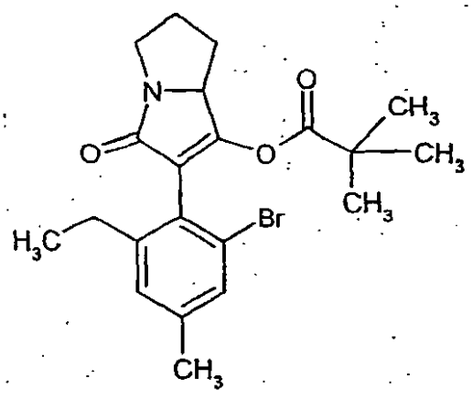
In Analogie zu Beispiel (I-a-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-a)



(I-a)

Bsp.-Nr.	X	Y	Z	D	A	B	Fp.°C
I-a-2	Br	CH_3	C_2H_5	H		CH_3	107-109
I-a-3	Br	CH_3	C_2H_5	H	n-C_3H_7	CH_3	96-98
I-a-4	Br	CH_3	C_2H_5			H	Zersetzung
I-a-5	Br	CH_3	C_2H_5	C_2H_5	H	CH_3	219-222
I-a-6	Br	CH_3	C_2H_5	CH_3	C_2H_5	H	235
I-a-7	Br	CH_3	C_2H_5		H	H	209-211
I-a-8	Br	CH_3	C_2H_5	H	C_2H_5	C_2H_5	210-211
I-a-9	Br	CH_3	C_2H_5	H	i-C_3H_7	CH_3	235
I-a-10	Br	CH_3	C_2H_5	H	i-C_4H_9	CH_3	246

Beispiel I-b-1

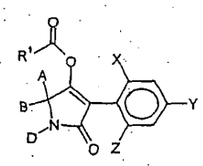


0,168 g (0,0005 Mol) der Verbindung gemäß Beispiel I-a-1 und 0,056 g (0,0006 Mol) Triethylamin in 8 ml Essigsäureethylester rührt man unter Rückfluss. Dann tropft man innerhalb 1 Stunde 0,066 g (0,0006 Mol) Pivalsäurechlorid in 1,5 ml Essigsäureethylester hinzu und rührt 4 Stunden unter Rückfluss. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur gibt man 10 ml Natriumchloridlösung hinzu und rührt 8 Stunden bei Raumtemperatur. Anschließend gibt man 2 ml Natriumhydrogencarbonat hinzu, extrahiert mit Essigsäureethylester, trocknet und destilliert das Lösungsmittel ab.

Ausbeute: 50,4 mg (24,3 % d.Th.)

^{1}H-NMR, $CDCl_3$: 2.50 ppm, Multiplett CH_2-Aryl, 7.00 und 7.25 ppm Aryl H

In Analogie zu Beispiel (I-b-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-b)

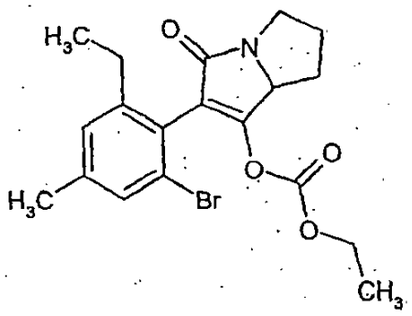


I-b)

Bsp.-Nr.	X	Y	Z	D	A	B	R^1	Fp.°C
I-b-2	Br	CH_3	C_2H_5	H	CH_3	CH_3	i-C_3H_7	144
I-b-3	Br	CH_3	C_2H_5	CH_3	C_2H_5	H	t-C_4H_9	Öl
I-b-4	Br	CH_3	C_2H_5	C_2H_5	CH_3	H	t-C_4H_9	Öl
I-b-5	Br	CH_3	C_2H_5		H	H	t-C_4H_9	Öl
I-b-6	Br	CH_3	C_2H_5	H	n-C_3H_7	CH_3	H_3CO-CH_2	Öl ^{1}H-NMR,(300 MHz, $CDCl_3$: δ = 4.09 (m, $\underline{CH_2}$-OCH_3), 2.27 (s, CH_3-Aryl) ppm
I-b-7	Br	CH_3	C_2H_5	H		CH_3	H_3C-O-CH_2	^{1}H-NMR, (300 MHz, $CDCl_3$: δ = 2.27 (s, CH_3-Aryl) 4.06 (s, $\underline{CH_2}$-OCH_3) ppm
I-b-8	Br	CH_3	C_2H_5	H	C_2H_5	C_2H_5	H_3C-O-CH_2	^{1}H-NMR, (300 MHz, $CDCl_3$: δ = 2.28 (s, 3H, Ar$\underline{CH_3}$), 3.27 (s, 3H, OCH_3) ppm
I-b-9	Br	CH_3	C_2H_5	H	i-C_4H_9	CH_3	i-C_3H_7	Öl

Bsp.-Nr.	X	Y	Z	D	A	B	R^1	Fp.°C
I-b-10	Br	CH_3	C_2H_5	H	i-C_4H_9	CH_3	H_3C-O-CH_2	Öl
I-b-11	Br	CH_3	C_2H_5	H	i-C_3H_7	CH_3	H_3C-O-CH_2	108
I-b-12	Br	CH_3	C_2H_5	H	CH_3	CH_3	H_3C-O-CH_2	165
I-b-13	Br	CH_3	C_2H_5	H	i-C_3H_7	CH_3	t-C_4H_9	ÖL
I-b-14	Br	CH_3	C_2H_5	H	i-C_4H_9	CH_3	t-C_4H_9	Öl
I-b-15	Br	CH_3	C_2H_5	H	i-C_3H_7	CH_3	i-C_3H_7	^{1}H-NMR, (300 MHz, $CDCl_3$: δ = 2.3 (s, 3H, CH_3-Ar), ppm
I-b-16	Br	CH_3	C_2H_5	H	C_3H_7	CH_3	i-C_3H_7	halbkristallin
I-b-17	Br	CH_3	C_2H_5	H		CH_3	i-C_3H_7	Wachs
I-b-18	Br	CH_3	C_2H_5	H	CH_3	CH_3	C_2H_5-O-CH_2	141-144
I-b-19	Br	CH_3	C_2H_5	H	C_2H_5	C_2H_5	i-C_3H_7	138-142

Beispiel I-c-1

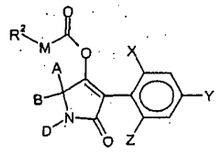


Zu 0,168 g (0,0005 Mol) der Verbindung gemäß Beispiel I-a-1 und 0,056 g (0,0006 Mol) Triethylamin in 8 ml Dichlormethan gibt man 0,06 g (0,0006 Mol) Chlorameisensäureethylester und rührt 7 Stunden beim Raumtemperatur. Man gibt dann Natriumcarbonatlösung zu und rührt 8 Stunden bei Raumtemperatur. Die organische Phase wird abgetrennt und getrocknet.

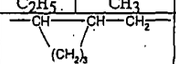
Ausbeute: 74 mg (36,4 % d.Th.), Öl

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$), = δ 2,31 ppm, CH_3-Aryl, 7.00 und 7.25 ppm Aryl H

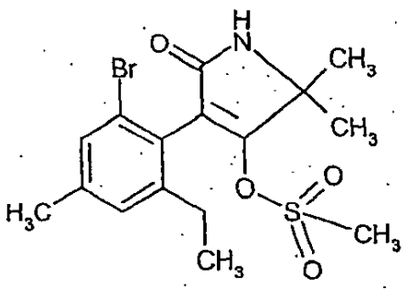
In Analogie zu Beispiel (I-c-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-c)



(I-c)

Bsp.-Nr.	X	Y	Z	D	A	B	M	R^2	Fp.°C
I-c-2	Br	CH_3	C_2H_5	H	CH_3	CH_3	O	C_2H_5	134-138
I-c-3	Br	CH_3	C_2H_5	H		CH_3	O	C_2H_5	^{1}H-NMR, (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 2.38 (m, $\underline{CH_2}$-Ar), 4.05 (m, O-$\underline{CH_2}$-CH_3) ppm
I-c-4	Br	CH_3	C_2H_5	H	n-C_3H_7	CH_3	O	C_2H_5	^{1}H-NMR, (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 2.31 (5, 3H, Ar-$\underline{CH_3}$), 4.04 (s, 2H $O\underline{CH_2}$) ppm
I-c-5	Br	CH_3	C_2H_5		H	H	O	C_2H_5	Öl
I-c-6	Br	CH_3	C_2H_5	CH_3	C_2H_5	H	O	C_2H_5	Öl
I-c-7	Br	CH_3	C_2H_5	C_2H_5	CH_3	H	O	C_2H_5	Öl
I-c-8	Br	CH_3	C_2H_5			H	O	C_2H_5	Öl
I-c-9	Br	CH_3	C_2H_5	H	C_2H_5	C_2H_5	O	C_2H_5	148-149
I-c-10	Br	CH_3	C_2H_5	H	i-C_3H_7	CH_3	O	C_2H_5	^{1}H-NMR, (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 1.0-1.2 (m, 12H, 4x$\underline{CH_3}$), 4.0 (q, 2H $O\underline{CH_2}$-CH_3) ppm
I-c-11	Br	CH_3	C_2H_5	H	C_4H_9	CH_3	O	C_2H_5	125

Beispiel I-d-1

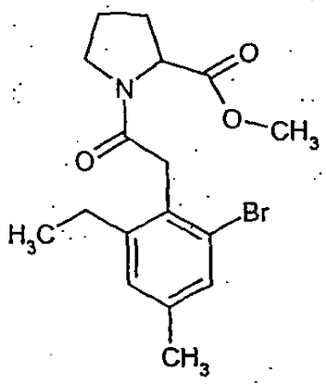


0,3 g (0,925 mmol) der Verbindung gemäß Beispiel I-1-a-46 aus EP-A-835 243 und 0,117 g (1,018 mmol) Methansulfonsäurechlorid und 0,15 ml Triethylamin werden in 10 ml Dichlormethan vorgelegt und man rührt 24 h bei Raumtemperatur. Es wird mit 5 %iger $NaHCO_3$-Lösung versetzt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert.

Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat wird im Vakuum zur Trockne eingeengt und der erhaltene Rückstand aus Essigsäureethylester/n-Heptan, 1/1 umkristallisiert.

Ausbeute: 0,14 g (37 % d. Theorie), Fp. 207°C

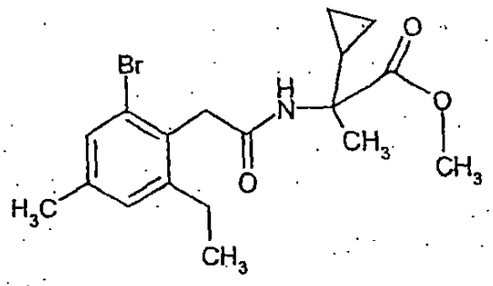
Beispiel II-1



Unter Argon werden 3,6 g 2-Brom-6-ethyl-4-methylphenyl-essigsäure in 20 ml Toluol bei 20°C mit 12 g Thionylchlorid versetzt. Man rührt 2 Stunden unter Rückfluss und destilliert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst und tropft diese Lösung bei 0°C zu einer Lösung aus 5,6 g L-Prolinsäureethylester in 100 ml Tetrahydrofuran und 6,2 ml Triethylamin. Man rührt bei 20°C unter dünnschichtchromatographischer Kontrolle. Der Niederschlag wird abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand an Kieselgel mit n-Hexan/Essigester 10:1 chromatographiert.

Ausbeute: 4,9 g (65 % d.Theorie), Fp. 128°C

Beispiel II-2



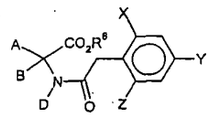
13,19 g (134,5 mMol) Schwefelsäure werden auf 30-40°C erhitzt und dazu gibt man 8,1 g (23,2 mMol) der Verbindung gemäß Beispiel XXIV-1 in 60 ml Dichlormethan. Man rührt 2 Stunden bei 35°C, gibt 7 ml Methanol hinzu und rührt weitere 6 Stunden bei 65°C. Man rührt weitere 8 Stunden bei Raumtemperatur, gibt die Reaktionslösung auf 150 g Eis und extrahiert mit Dichlormethan. Die organische Phase wird mit Natriumhydrogencarbonat gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert.

Ausbeute: 8,33 g (93,9 % d.Th.)

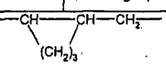
^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.67 (s, 3H, OCH_3),

7.01 (s, 1H, Ar-H), 7.30 (s, 1H-Ar-H) ppm

In Analogie zu den Beispiel (II-1) und (II-2) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (II)



(II)

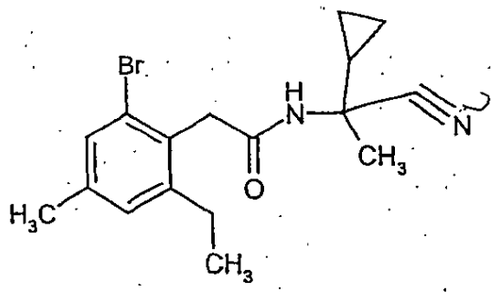
Bsp.-Nr.	X	Y	Z	D	A	B	R^8	Fp.°C
II-3	Br	CH_3	C_2H_5	H	n-C_3H_7	CH_3	CH_3	Öl[1)]
II-4	Br	CH_3	C_2H_5			H	C_2H_5	Öl logP 4.49
II-5	Br	CH_3	C_2H_5	C_2H_5	CH_3	H	C_2H_5	* 2,60 (q, 2H, Ar-C<u>H</u>2) 6.94 (s, 1H, Ar-H), Öl
II-6	Br	CH_3	C_2H_5	CH_3	C_2H_5	H	C_2H_5	*6,94 (s, 1H, Ar-H) 7.23 (s, 1H, Ar-H), Öl
II-7	Br	CH_3	C_2H_5		H	H	C_2H_5	* 3.04(m, 1H, H) 6.94 (s, 1H, Ar-H), Öl
II-8	Br	CH_3	C_2H_5	H	i-C_3H_7	CH_3	CH_3	78
II-9	Br	CH_3	C_2H_5	H	i-C_4H_9	CH_3	CH_3	* 0.65, 0.8(2d,6H,CH(C<u>H</u>3)2), 3.70 (s,3H,O<u>CH</u>3) 7.00, 7.30 (2 sbr, 2H, Ar-H), Öl

* ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$), Verschiebungen δ in ppm

1) wurde direkt weiter umgesetzt

WO 2005/044771
106
PCT/EP2004/012444

Beispiel XXIV-1

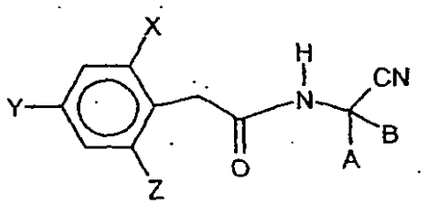


Zu 6,6 g (25,7 mMol) 2-Brom-6-ethyl-4-methyl-phenylessigsäure und 9,2 g (77,2 mMol) Thionylchlorid gibt man 1 Tropfen Dimethylformamid und rührt bei 50°C weiter bis die Gasentwicklung beendet ist. Das Thionylchlorid wird abdestilliert und der Rückstand in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst → Lösung 1.

Zu 2,84 g (25,7 mMol) 2-Amino-2-cyclopropyl-propionnitril in 100 ml Tetrahydrofuran gibt man 2,6 g (25,7 mMol) Triethylamin und tropft bei 0-10°C Lösung 1 zu. Man rührt 8 Stunden bei Raumtemperatur. Die Lösung wird über eine Fritte abgesaugt, mit Tetrahydrofuran gewaschen und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen, mit 1 N Salzsäure extrahiert, getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert.

Ausbeute: 8,1 g (90 % der Theorie), FP 151°C

In Analogie zu Beispiel (XXIV-1) und (II-2) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (XXIV)



(XXIV)

Bsp.-Nr.	X	Y	Z	A	B	Fp.°C
XXIV-2	Br	CH_3	C_2H_5	n-C_3H_7	CH_3	150
XXIV-3	Br	CH_3	C_2H_5	i-C_3H_7	CH_3	^{1}H-NMR (300MHz,$CDCl_3$): δ = 1.6 (s,3H,CH_3) 2.65(q; 2H,Ar$\underline{CH_2}$-CH_3) 3.80 (s, 2H, $\underline{CH_2}$-CO)
XXIV-4	Br	CH_3	C_2H_5	i-C_4H_9	CH_3	94

Beispiel A

Meloidogyne-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

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.

Gefäße werden mit Sand, Wirkstofflösung, Meloidogyne incognita-Ei-Larven-Suspension und Salatsamen gefüllt. Die Salatsamen keimen und die Pflänzchen entwickeln sich. An den Wurzeln entwickeln sich die Gallen.

Nach der gewünschten Zeit wird die nematizide Wirkung an Hand der Gallenbildung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass keine Gallen gefunden wurden; 0 % bedeutet, dass die Zahl der Gallen an den behandelten Pflanzen der der unbehandelten Kontrolle entspricht.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

Tabelle A

pflanzenschädigende Nematoden

Meloidogyne-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Wirkung in % nach 14d
Bsp. I-a-1	20	80

Beispiel B

Phaedon-Test (Spritzbehandlung)

Lösungsmittel:	78	Gewichtsteile Aceton	
	1,5	Gewichtsteile Dimethylformamid	
Emulgator:	0,5	Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether	

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

Chinakohlblattscheiben *(Brassica pekinensis)* werden mit einer Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration gespritzt und nach dem Abtrocknen mit Larven des Meerrettichblattkäfers *(Phaedon cochleariae)* besetzt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Käferlarven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Käferlarven abgetötet wurde.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

Tabelle B

pflanzenschädigende Insekten

Phaedon-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in g/ha	Abtötungsgrad in % nach 7d
Beispiel I-a-4	500	100
Beispiel I-c-8	500	67
Beispiel I-a-6	100	100
Beispiel I-a-7	100	100

Beispiel C

Tetranychus-Test (OP-resistent/Spritzbehandlung)

Lösungsmittel:	78	Gewichtsteile Aceton
	1,5	Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator:	0,5	Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

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

Bohnenblattscheiben *(Phaseolus vulgaris)*, die von allen Stadien der Gemeinen Spinnmilbe *(Tetranychus urticae)* befallen sind, werden mit einer Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration gespritzt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Spinnmilben abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

Tabelle C

pflanzenschädigende Milben

Tetranychus-Test (OP-resistent/Spritzbehandlung)

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in g/ha	Abtötungsgrad in % nach 5d
Beispiel I-a-4	500	70
Beispiel I-a-5	100	90
Beispiel I-a-6	100	80
Beispiel I-c-7	500	90
Beispiel I-c-6	100	70

Beispiel D

Herbizide Wirkung im Vorlauf

Samen von mono- bzw. dikotylen Unkraut- bzw. Kulturpflanzen werden in Holzfasertöpfen in sandiger Lehmerde ausgelegt und mit Erde abgedeckt. Die in Form von benetzbaren Pulvern (WP) formulierten Testverbindungen werden dann als wässrige Suspension mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 l/ha unter Zusatz von 0,2 % Netzmittel in unterschiedlichen Dosierungen auf die Oberfläche der Abdeckerde appliziert.

Nach der Behandlung werden die Töpfe im Gewächshaus aufgestellt und unter guten Wachstumsbedingungen für die Testpflanzen gehalten. Die visuelle Bonitur der Auflaufschäden an den Versuchspflanzen erfolgt nach einer Versuchszeit von 3 Wochen im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen (herbizide Wirkung in Prozent (%): 100 % Wirkung = Pflanzen sind abgestorben, 0 % Wirkung = wie Kontrollpflanzen).

Beispiel E

Herbizide Wirkung im Nachauflauf

Samen von mono- bzw. dikotylen Unkraut- bzw. Kulturpflanzen werden in Holzfasertöpfen in sandigem Lehmboden ausgelegt und mit Erde abgedeckt und im Gewächshause unter guten Wachstumsbedingungen angezogen. Nach 2 - 3 Wochen nach der Aussaat werden die Versuchspflanzen im Einblattstadium behandelt. Die als Spritzpulver (WP) formulierten Testverbindungen werden in verschiedenen Dosierungen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 l/ha unter Zusatz von 0,2 % Netzmittel auf die grünen Pflanzenteile gesprüht. Nach ca. 3 Wochen Standzeit der Versuchspflanzen im Gewächshaus unter optimalen Wachstumsbedingungen wird die Wirkung der Präparate visuell im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen bonitiert (herbizide Wirkung in Prozent (%): 100 % Wirkung = Pflanzen sind abgestorben, 0 % Wirkung = wie Kontrollpflanzen).

Gewächs-haus		g a.i./ha	Avena sativa	Lolium	Setaria	Sinapis
Bsp. I-b-2	Post-emergence	320	90	100	100	70
Bsp. I-a-6	Post-emergence	320	80	100	100	70
Bsp. I-a-7	Post-emergence	320	90	100	100	70

Gewächs-Haus		g a.i./ha	Avena sativa	Lolium	Setaria	Stellaria
Bsp. I-a-1	Post-emergence	320	90	100	90	70

Gewächs-haus		g a.i./ha	Avena sativa	Lolium	Setaria
Bsp. I-a-5	Post-emergence	320	80	90	100
Bsp. I-c-7	Post-emergence	320	80	90	100
Bsp. I-c-6	Post-emergence	320	80	90	100
Bsp. I-b-1	Post-emergence	320	90	90	90
Bsp. I-c-8	Post-emergence	320	90	100	100

Gewächs-haus		g a.i./ha	Avena sativa	Lolium	Setaria	Sinapis	Stellaria
Bsp. I-c-8	Post-emergence	320	70	80	80	70	-

Gewächs-haus		g a.i./ha	Lolium	Setaria	Stellaria
Bsp. I-a-7	Post-emergence	320	100	80	80
Bsp. I-c-6	Post-emergence	320	80	80	70

Gewächs-haus		g a.i./ha	Lolium	Setaria	Amaranthus
Bsp. I-b-1	Post-emergence	320	100	100	70

Gewächs-haus		g a.i./ha	Lolium	Setaria	Amaranthus	Stellaria
Bsp. I-a-1	Post-emergence	320	90	90	100	70

Beispiel F

Herbizide Wirkung im Nachauflauf

Samen von mono- bzw. dikotylen Unkraut- bzw. Kulturpflanzen werden in Holzfasertöpfen oder in Plastiktöpfen in sandigem Lehmboden ausgelegt, mit Erde abgedeckt und im Gewächshaus, während der Vegetationsperiode auch im Freien außerhalb des Gewächshauses, unter guten Wachstumsbedingungen angezogen. 2 bis 3 Wochen nach der Aussaat werden die Versuchspflanzen im Ein- bis Drei-Blattstadium behandelt. Die als Spritzpulver (WP) oder Flüssigkeit (EC) formulierten Testverbindungen werden in verschiedenen Dosierungen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 300 l/ha unter Zusatz von Netzmittel (0,2 bis 0,3 %) auf die Pflanzen und die Bodenoberfläche gespritzt. 3 bis 4 Wochen nach Behandlung der Versuchspflanzen wird die Wirkung der Präparate visuell im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen bonitiert (herbizide Wirkung in Prozent (%):
100 % Wirkung = Pflanzen sind abgestorben, 0 % Wirkung = wie Kontrollpflanzen).

Verwendung von Safenern

Soll zusätzlich getestet werden, ob Safener die Pflanzenverträglichkeit von Testsubstanzen bei den Kulturpflanzen verbessern können, werden folgende Möglichkeiten für die Anwendung des Safeners verwendet:

- Samen der Kulturpflanzen werden vor der Aussaat mit der Safenersubstanz gebeizt (Angabe der Safenermenge in Prozent, bezogen auf das Samengewicht)
- Kulturpflanzen werden vor Anwendung der Testsubstanzen mit dem Safener mit einer bestimmten Hektaraufwandmenge gespritzt (üblicherweise 1 Tag vor Anwendung der Prüfsubstanzen)
- der Safener wird zusammen mit der Testsubstanz als Tankmischung appliziert (Angabe der Safenermenge in g/ha oder als Verhältnis zum Herbizid).

Durch Vergleich der Wirkung von Testsubstanzen auf Kulturpflanzen, welche ohne und mit Safener behandelt wurden, kann die Wirkung der Safenersubstanz beurteilt werden.

Gefäßversuche mit Getreide im Gewächshaus

Mefenpyr 1 Tag vor Herbizidapplikation

Mefenpyr in Tankmischung 50 g/ha

	Aufwandmenge g a.i./ha	Sommergerste beobachtet (%)
I-a-46 aus EP-A-835 243	100	25
	50	20
	25	15
	12,5	5
I-a-46 + Mefenpyr	100 - 100	15
	50 + 100	5
	25 + 100	0
	12,5 + 100	0

	Aufwandmenge g a.i./ha	Sommergerste beobachtet (%)
I-c-2	100	50
	50	20
I-c-2 + Mefenpyr	100 + 50	15
	50 + 50	10

	Aufwandmenge g a.i./ha	Sommergerste beobachtet (%)
I-b-2	100	80
	50	40
	25	20
I-b-2 + Mefenpyr	100 + 100	15
	50 + 100	10
	25 + 100	10

	Aufwandmenge g a.i./ha	Sommerweizen beobachtet (%)
I-b-2	100	60
	50	20
I-b-2 + Mefenpyr	100 + 100	10
	50 + 100	10

	Aufwandmenge g a.i./ha	Sommergerste beobachtet (%)
I-a-4	100	15
I-a-4 + Mefenpyr	100 + 100	0

	Aufwandmenge g a.i./ha	Sommerweizen beobachtet (%)
I-a-4	100	30
	50	10
I-a-4 + Mefenpyr	100 + 100	10
	50 + 100	0

	Aufwandmenge g a.i./ha	Sommergerste beobachtet (%)
I-c-7	100	10
	50	10
I-c-7 + Mefenpyr	100 + 100	0
	50 + 100	0

	Aufwandmenge g a.i./ha	Sommerweizen beobachtet (%)
I-c-7	100	20
	50	10
	25	10
I-c-7 + Mefenpyr	100 + 100	0
	50 + 100	0
	25 + 100	0

	Aufwandmenge g a.i./ha	Sommergerste beobachtet (%)
I-c-6	100	20
	50	10
	25	5
I-c-6 + Mefenpyr	100 + 100	0
	50 + 100	0
	25 + 100	0

	Aufwandmenge g a.i./ha	Sommerweizen beobachtet (%)
I-c-6	100	15
I-c-6 + Mefenpyr	100 + 100	0

	Aufwandmenge g a.i./ha	Sommergerste beobachtet (%)	Sommerweizen beobachtet (%)
I-c-5	100	90	40
	50	60	25
	25	30	25
I-c-5 + Mefenpyr	100 + 100	10	15
	50 + 100	0	0
	25 + 100	0	0

	Aufwandmenge g a.i./ha	Sommerweizen beobachtet (%)
I-b-4	100	10
	50	5
I-b-4 + Mefenpyr	100 + 100	0
	50 + 100	0

	Aufwandmenge g a.i./ha	Sommergerste beobachtet (%)	Sommerweizen beobachtet (%)
I-b-5	100	70	20
	50	20	10
I-b-5 + Mefenpyr	100 + 100	10	5
	50 + 100	0	0

Beispiel G

Grenzkonzentrations-Test / Bodeninsekten-Behandlung transgener Pflanzen

Testinsekt: Diabrotica balteata - Larven im Boden

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Die Wirkstoffzubereitung wird auf den Boden gegossen. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (mg/l) angegeben wird. Man füllt den Boden in 0,25 l Töpfe und lässt diese bei 20°C stehen.

Sofort nach dem Ansatz werden je Topf 5 vorgekeimte Maiskörner der Sorte YIELD GUARD (Warenzeichen von Monsanto Domp., USA) gelegt. Nach 2 Tagen werden in den behandelten Boden die entsprechenden Testinsekten gesetzt. Nach weiteren 7 Tagen wird der Wirkungsgrad des Wirkstoffs durch Auszählen der aufgelaufenen Maispflanzen bestimmt (1 Pflanze = 20 % Wirkung).

Beispiel H

Heliothis virescens - Test - Behandlung transgener Pflanzen

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

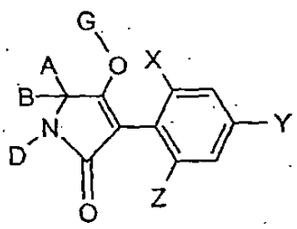
Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Sojatriebe (Glycine max) der Sorte Roundup Ready (Warenzeichen der Monsanto Comp. USA) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit der Tabakknospenraupe Heliothis virescens besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung der Insekten bestimmt.

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel (I)



(I)

in welcher

X für Halogen steht,

Y für Alkyl steht und

Z für C_2-C_6-Alkyl steht,

und wenn

G für Wasserstoff (a) steht, dann steht

A für Wasserstoff, C_2-C_8-Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl,

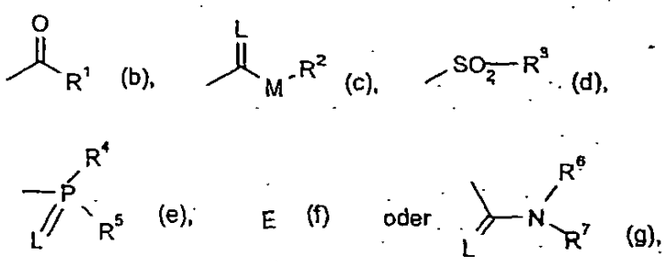
B für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl,

D für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl,

A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenen im A,D-Teil unsubstituierten oder substituierten Cyclus,

und wenn

G für eine der Gruppen



steht, worin

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht,

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

dann steht

R^1 für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl oder Heterocyclyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Phenylalkenyl oder Hetaryl,

R^2 für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl,

R^3, R^4 und R^5 unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio oder Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio,

R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl stehen, oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls Sauerstoff oder Schwefel enthaltenden, gegebenenfalls substituierten Cyclus bilden,

A für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl oder Alkylthioalkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl,

B für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl,

D für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder

A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden, im A,D-Teil unsubstituierten oder substituierten Cyclus.

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

X für Chlor oder Brom steht,

Y für C_1-C_3-Alkyl steht,

Z für Ethyl, n-Propyl oder n-Butyl steht

und wenn

G für Wasserstoff (a) steht,

dann steht

A für Wasserstoff, C_2-C_8-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_6-Alkoxy-C_1-C_4-alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes C_3-C_8-Cycloalkyl,

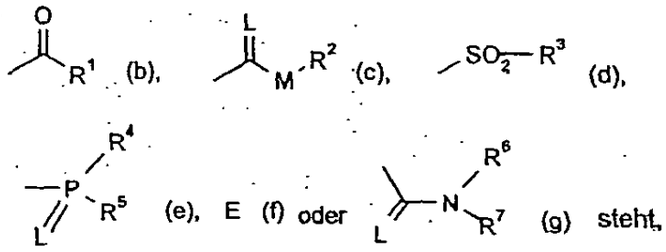
B für Wasserstoff, C_1-C_8-Alkyl oder C_1-C_6-Alkoxy-C_1-C_4-alkyl,

D für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C_1-C_8-Alkyl, C_1-C_8-Alkenyl, C_1-C_6-Alkoxy-C_2-C_4-alkyl oder C_1-C_6-Alkylthio-C_2-C_4-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy oder C_1-C_2-Halogenalkyl substituiertes C_3-C_8-Cycloalkyl,

A und D gemeinsam für eine C_3-C_6-Alkandiyl- oder C_3-C_6-Alkendiylgruppe, in welchen jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach substituiert sind durch Halogen, Hydroxy, C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy, oder durch eine weitere, einen ankondensierten Ring bildende C_3-C_6-Alkandiyl-, C_3-C_6-Alkendiyl- oder C_4-C_6-Alkandiendiylgruppe

und wenn

G für eine der Gruppen



(b), (c), (d), (e), E (f) oder (g) steht,

in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

dann steht

R^1 für jeweils gegebenenfalls einfach bis siebenfach durch Halogen, einfach bis zweifach durch Cyano, einfach durch COR^{13}, $C{=}N{-}OR^{13}$, CO_2R^{13} oder $CON\begin{smallmatrix}R^{13}\\R^{13'}\end{smallmatrix}$

substituiertes C_1-C_{20}-Alkyl, C_2-C_{20}-Alkenyl, C_1-C_6-Alkoxy-C_1-C_6-alkyl, C_1-C_6-Alkylthio-C_1-C_6-alkyl oder Poly-C_1-C_4-alkoxy-C_1-C_4-alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes C_3-C_8-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, Cyano, Nitro, C_1-C_6-alkyl, C_1-C_6-alkoxy, C_1-C_6-Halogenalkyl, C_1-C_6-Halogenalkoxy, C_1-C_6-Alkylthio, C_1-C_6-Alkylsulfinyl oder C_1-C_6-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl, Phenyl-C_1-C_2-alkyl oder Phenyl-C_1-C_2-alkenyl,

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen oder C_1-C_6-Alkyl substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryl mit ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff,

R^2 für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C_1-C_{20}-Alkyl, C_2-C_{20}-Alkenyl, C_1-C_6-Alkoxy-C_2-C_6-alkyl oder Poly-C_1-C_6-alkoxy-C_2-C_6-alkyl,

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C_1-C_6-Alkyl oder C_1-C_6-Alkoxy substituiertes C_3-C_8-Cycloalkyl oder

für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, Cyano, Nitro, C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Halogenalkyl oder C_1-C_6-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

R^3 für gegebenenfalls einfach bis mehrfach durch Halogen substituiertes C_1-C_8-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_4-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl,

R^4 und R^5 unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C_1-C_8-Alkyl, C_1-C_8-Alkoxy, C_1-C_8-Alkylamino, Di-(C_1-C_8-alkyl)amino, C_1-C_8-Alkylthio oder C_2-C_8-Alkenylthio oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, Nitro, Cyano, C_1-C_4-Alkoxy, C_1-C_4-Halogenalkoxy, C_1-C_4-Alkylthio, C_1-C_4-Halogenalkylthio, C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio,

R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C_1-C_8-Alkyl, C_3-C_8-Cycloalkyl, C_1-C_8-Alkoxy, C_3-C_8-Alkenyl oder C_1-C_8-Alkoxy-C_2-C_8-alkyl, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C_1-C_8-Alkyl, C_1-C_8-Halogenalkyl oder C_1-C_8-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls einfach bis zweifach durch C_1-C_4-Alkyl substituierten C_3-C_6-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,

R^{13} für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C_1-C_6-Alkyl, C_3-C_6-Alkenyl, C_3-C_6-Alkinyl oder C_1-C_4-Alkoxy-C_2-C_4-alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C_1-C_2-Alkyl oder C_1-C_2-Alkoxy substituiertes C_3-C_6-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff ersetzt sind,

oder für gegebenenfalls jeweils einfach bis zweifach durch Halogen, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_4-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Phenyl-C_1-C_2-alkyl,

$R^{13'}$ für Wasserstoff, C_1-C_6-Alkyl oder C_3-C_6-Alkenyl,

A für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C_1-C_8-Alkyl, C_2-C_8-Alkenyl, C_1-C_6-Alkoxy-C_1-C_4-alkyl oder C_1-C_6-Alkylthio-C_1-C_4-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes C_3-C_8-Cycloalkyl,

B für Wasserstoff, C_1-C_6-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy-C_1-C_2-alkyl,

D für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C_1-C_8-Alkyl, C_1-C_8-Alkenyl, C_1-C_6-Alkoxy-C_2-C_4-alkyl oder C_1-C_6-Alkylthio-C_2-C_4-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy oder C_1-C_2-Halogenalkyl substituiertes C_3-C_8-Cycloalkyl,

A und D gemeinsam für eine C_3-C_6-Alkandiyl- oder C_3-C_6-Alkendiylgruppe, in welchen jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach substituiert sind durch Halogen, Hydroxy, C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy, oder durch eine weitere, einen ankondensierten Ring bildende C_3-C_6-Alkandiyl-, C_3-C_6-Alkendiyl- oder C_4-C_6-Alkandiendiylgruppe.

3. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

X für Chlor oder Brom steht,

Y für Methyl oder Ethyl steht,

Z für Ethyl oder n-Propyl steht,

und wenn

G für Wasserstoff (a) steht, dann steht

A für Wasserstoff, C_2-C_6-Alkyl, C_1-C_2-Halogenalkyl, C_1-C_4-Alkoxy-C_1-C_3-alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C_1-C_2-Alkyl oder C_1-C_2-Alkoxy substituiertes C_3-C_6-Cycloalkyl,

B für Wasserstoff, C_1-C_2-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy-C_1-C_2-alkyl,

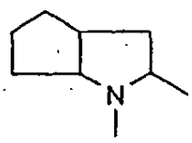
D für Wasserstoff,

D auch für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1-C_6-Alkyl, C_3-C_6-Alkenyl, C_1-C_4-Alkoxy- C_2-C_3-alkyl oder C_1-C_4-Alkylthio-C_2-C_3-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C_1-C_2-Alkyl, C_1-C_2-Alkoxy oder Trifluormethyl substituiertes C_3-C_6-Cycloalkyl, mit der Maßgabe, dass dann

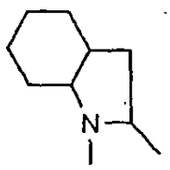
A nur für Wasserstoff oder C_1-C_3-Alkyl steht,

A und D gemeinsam für eine C_3-C_5-Alkandiylgruppe, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls einfach bis zweifach durch C_1-C_2-Alkyl oder C_1-C_2-Alkoxy substituiert ist,

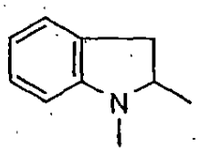
oder A und D stehen gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für eine der Gruppen AD-1 bis AD-10



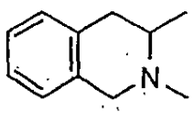
AD-1



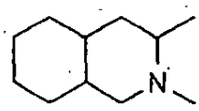
AD-2



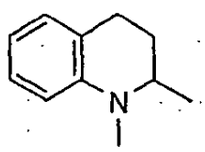
AD-3



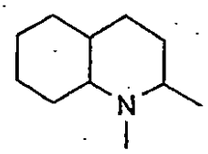
AD-4



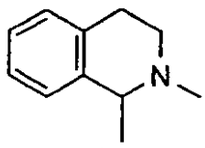
AD-5



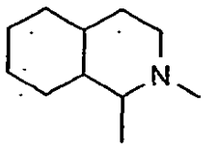
AD-6



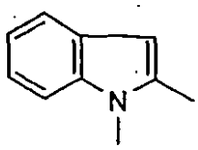
AD-7



AD-8



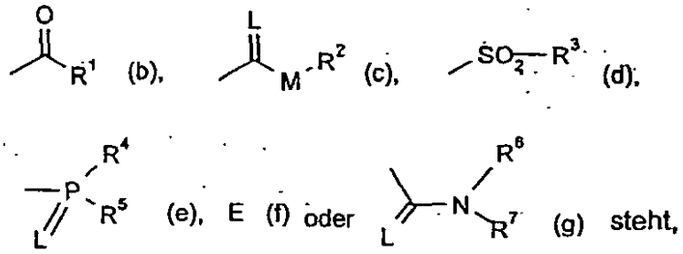
AD-9



AD-10

und wenn

G für eine der Gruppen



in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

dann steht

R^1 für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Fluor oder Chlor, einfach durch Cyano, einfach durch $CO\text{-}R^{13}$, $C{=}N\text{-}OR^{13}$ oder CO_2R^{13} substituiertes C_1-C_{10}-Alkyl, C_2-C_{10}-Alkenyl, C_1-C_4-Alkoxy-C_1-C_2-alkyl, C_1-C_4-Alkylthio-C_1-C_2-alkyl oder Poly-C_1-C_3-alkoxy-C_1-C_2-alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C_1-C_2-Alkyl oder C_1-C_2-Alkoxy substituiertes C_3-C_6-Cycloalkyl,

in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff ersetzt sind,

für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkylthio, C_1-C_4-Alkylsulfinyl, C_1-C_4-Alkylsulfonyl, C_1-C_4-Alkoxy, C_1-C_2-Halogenalkyl oder C_1-C_2-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom oder C_1-C_2-Alkyl substituiertes Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl,

R^2 für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1-C_{10}-Alkyl, C_2-C_{10}-Alkenyl, C_1-C_4-Alkoxy-C_2-C_4-alkyl oder Poly-C_1-C_4-alkoxy-C_2-C_4-alkyl,

für gegebenenfalls einfach durch C_1-C_2-Alkyl oder C_1-C_2-Alkoxy substituiertes C_3-C_7-Cycloalkyl oder

für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C_1-C_4-Alkyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

R^3 für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1-C_4-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl,

R^4 und R^5 unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkylamino, Di-(C_1-C_6-alkyl)amino, C_1-C_6-Alkylthio oder C_3-C_4-Alkenylthio oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C_1-C_3-Alkoxy, Trifluormethoxy, C_1-C_3-Alkylthio, C_1-C_3-Alkyl oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio,

R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1-C_6-Alkyl, C_3-C_6-Cycloalkyl, C_1-C_4-Alkoxy, C_3-C_6-Alkenyl oder C_1-C_6-Alkoxy-C_2-C_6-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-

Alkoxy substituiertes Phenyl, oder zusammen für einen gegebenenfalls einfach bis zweifach Methyl substituierten C_5-C_6-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist,

R^{13} für C_1-C_4-Alkyl, C_3-C_4-Alkenyl, C_3-C_4-Alkinyl oder C_1-C_4-Alkoxy-C_2-C_3-alkyl oder C_3-C_4-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist,

A für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1-C_6-Alkyl, C_2-C_6-Alkenyl, C_1-C_4-Alkoxy-C_1-C_3-alkyl oder C_1-C_4-Alkylthio-C_1-C_3-alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C_1-C_2-Alkyl oder C_1-C_2-Alkoxy substituiertes C_3-C_6-Cycloalkyl,

B für Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy-C_1-C_2-alkyl,

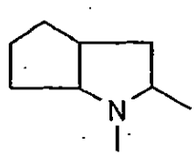
D für Wasserstoff oder

D auch für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1-C_6-Alkyl, C_3-C_6-Alkenyl, C_1-C_4-Alkoxy-C_2-C_3-alkyl oder C_1-C_4-Alkylthio-C_2-C_3-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C_1-C_2-Alkyl, C_1-C_2-Alkoxy oder Trifluormethyl substituiertes C_3-C_6-Cycloalkyl, mit der Maßgabe, dass dann

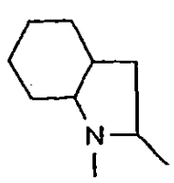
A nur für Wasserstoff oder C_1-C_3-Alkyl steht,

A und D gemeinsam für eine C_3-C_5-Alkandiylgruppe, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls einfach bis zweifach durch C_1-C_2-Alkyl oder C_1-C_2-Alkoxy substituiert ist,

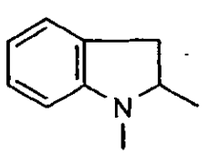
oder A und D stehen gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für eine der Gruppen AD-1 bis AD-10



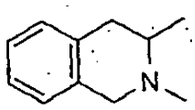
AD-1



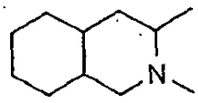
AD-2



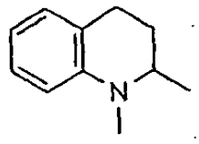
AD-3



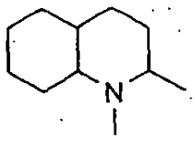
AD-4



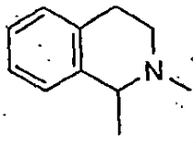
AD-5



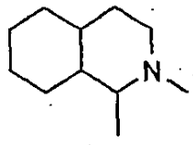
AD-6



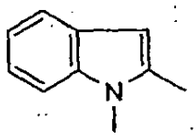
AD-7



AD-8



AD-9



AD-10

4. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

X für Chlor oder Brom steht,

Y für Methyl steht,

Z für Ethyl steht,

und wenn

G für Wasserstoff (a) steht, dann steht

A für Wasserstoff, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Trifluormethyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

B für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

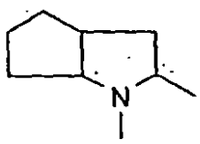
D für Wasserstoff,

D auch für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, iso-Butyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, mit der Maßgabe, dass dann

A nur für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

A und D gemeinsam für eine C_3-C_4-Alkandiylgruppe, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Methyl substituiert ist

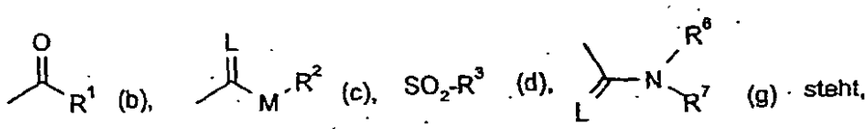
oder A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für die folgende Gruppe:



AD-1

und wenn

G für eine der Gruppen



(b), (c), SO_2-R^3 (d), (g) steht,

in welchen

L für Sauerstoff steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

dann steht

R^1 für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1-C_6-Alkyl, C_2-C_6-Alkenyl, C_1-C_2-Alkoxy-C_1-C_2-alkyl, C_1-C_2-Alkylthio-C_1-C_2-alkyl oder Poly-C_1-C_2-alkoxy-C_1-C_2-alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl oder Methoxy substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl,

für jeweils gegebenenfalls einfach durch Chlor, Brom oder Methyl substituiertes Furanyl, Thienyl oder Pyridyl,

R^2 für C_1-C_8-Alkyl, C_2-C_6-Alkenyl oder C_1-C_3-Alkoxy-C_2-C_3-alkyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

R^3 für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1-C_4-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl,

R^6 für Wasserstoff, für C_1-C_4-Alkyl, C_3-C_6-Cycloalkyl oder Allyl, für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl,

R^7 für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder Allyl,

R^6 und R^7 gemeinsam für einen C_5-C_6-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist,

A für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Trifluormethyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

B für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

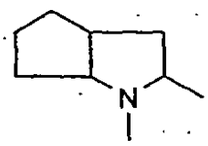
D für Wasserstoff,

D auch für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, iso-Butyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, mit der Maßgabe, dass dann

A nur für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

A und D gemeinsam für eine C_3-C_4-Alkandiylgruppe, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Methyl substituiert ist oder

A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für die folgende Gruppe:



AD-1.

5. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

X für Brom steht,

Y für Methyl steht,

Z für Ethyl steht,

und wenn

G für Wasserstoff (a) steht, dann steht

A für Wasserstoff, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl oder Cyclopropyl,

B für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

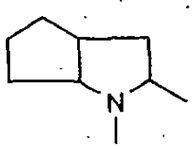
D für Wasserstoff,

D auch für Methyl, Ethyl oder Cyclopropyl, mit der Maßgabe, dass dann

A nur für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

A und D gemeinsam für eine C_3-C_4-Alkandiylgruppe,

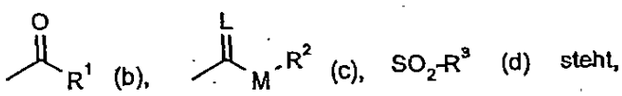
oder A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für die folgende Gruppe:



AD-1

und wenn

G für eine der Gruppen



(b), (c), SO_2-R^3 (d) steht,

in welchen

L für Sauerstoff steht und

M für Sauerstoff steht,

dann steht

R^1 für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1-C_6-Alkyl oder C_1-C_2-Alkoxy-C_1-C_2-alkyl,

R^2 für C_1-C_8-Alkyl,

R^3 für C_1-C_4-Alkyl,

A für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl oder Cyclopropyl,

B für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

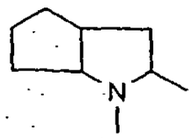
D für Wasserstoff,

D auch für Methyl, Ethyl oder Cyclopropyl, mit der Maßgabe, dass dann

A nur für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

A und D gemeinsam für eine C_3-C_4-Alkandiylgruppe, oder

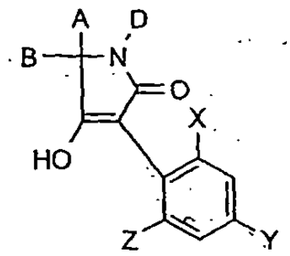
A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für die folgende Gruppe:



AD-1.

6. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zum Erhalt von

Verbindungen der Formel (I-a),

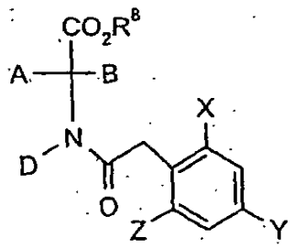


(I-a)

in welcher

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

(A) Verbindungen der Formel (II),



(II)

in welcher

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

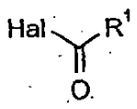
und

R^8 für Alkyl steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert,

(B) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-b), in welcher A, B, D, R^1, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

α) mit Säurehalogeniden der Formel (III),



(III)

in welcher

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen steht

oder

ß) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (IV),

$$R^1\text{-CO-O-CO-}R^1 \qquad \text{(IV)}$$

in welcher

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

(C) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-c), in welcher A, B, D, R^2, M, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Sauerstoff steht, Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (V),

$$R^2\text{-M-CO-Cl} \qquad \text{(V)}$$

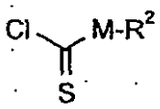
in welcher

R^2 und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

(D) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-c), in welcher A, B, D, R^2, M, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Schwefel steht, Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

α) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der Formel (VI),



(VI)

in welcher

M und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt

oder

ß) mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Verbindungen der Formel (VII),

$$R^2\text{-Hal} \qquad \text{(VII)}$$

in welcher

R^2 die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Chlor, Brom oder Iod steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt,

(E) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-d), in welcher A, B, D, R^3, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formel

(I-a), in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Sulfonsäurechloriden der Formel (VIII),

$$R^3\text{-}SO_2\text{-}Cl \qquad (VIII)$$

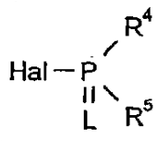
in welcher

R^3 die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

(F) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-e), in welcher A, B, D, L, R^4, R^5, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Phosphorverbindungen der Formel (IX),



(IX)

in welcher

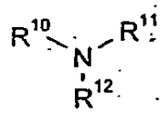
L, R^4 und R^5 die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

(G) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-f), in welcher A, B, D, E, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der Formel (I-a), in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (X) oder (XI),



$Me(OR^{10})_t$ (X) (XI)

in welchen

Me für ein ein- oder zweiwertiges Metall,

t für die Zahl 1 oder 2 und

R^{10}, R^{11}, R^{12} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

(H) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-g), in welcher A, B, D, L, R^6, R^7, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

α) mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (XII),

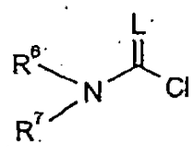
$$R^6\text{-}N{=}C{=}L \qquad (XII)$$

in welcher

R^6 und L die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt oder

ß) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel (XIII),



(XIII)

in welcher

L, R^6 und R^7 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, umsetzt.

7. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln und/oder Herbiziden.

8. Schädlingsbekämpfungsmittel und/oder Herbizide, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1.

9. Verfahren zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen und/oder unerwünschtem Pflanzenbewuchs, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken lässt.

10. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen und/oder unerwünschtem Pflanzenbewuchs.

11. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln und/oder Herbiziden, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

12. Mittel enthaltend einen wirksamen Gehalt an einer Wirkstoffkombination umfassend

(a') mindestens ein substituiertes, cyclisches Ketoenol der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher A, B, D, G, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben und/oder mindestens eine Verbindung der Formel I-1-a-45, I-1-a-46, I-1-b-73

und

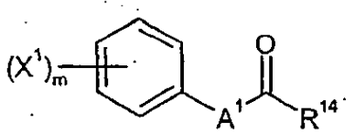
(b') zumindest eine die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbesserte Verbindung aus der folgenden Gruppe von Verbindungen:

4-Dichloracetyl-1-oxa-4-aza-spiro[4.5]-decan (AD-67, MON-4660), 1-Dichloracetyl-hexahydro-3,3,8a-trimethylpyrrolo[1,2-a]-pyrimidin-6(2H)-on (Dicyclonon, BAS-145138), 4-Dichloracetyl-3,4-dihydro-3-methyl-2H-1,4-benzoxazin (Benoxacor), 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-(1-methyl-hexylester) (Cloquintocet-mexyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-86750, EP-A-94349, EP-A-191736, EP-A-492366), 3-(2-Chlorbenzyl)-1-(1-methyl-1-phenyl-ethyl)-harnstoff (Cumyluron), α-(Cyanomethoximino)-phenylacetonitril (Cyometrinil), 2,4-Dichlor-phenoxyessigsäure (2,4-D), 4-(2,4-Dichlorphenoxy)-buttersäure (2,4-DB), 1-(1-Methyl-1-phenyl-ethyl)-3-(4-methyl-phenyl)-harnstoff (Daimuron, Dymron), 3,6-Dichlor-2-methoxy-benzoesäure (Dicamba), Piperidin-1-thiocarbonsäure-S-1-methyl-1-phenyl-ethylester (Dimepiperate), 2,2-Dichlor-N-(2-oxo-2-(2-propenylamino)-ethyl)-N-(2-propenyl)-acetamid (DKA-24), 2,2-Dichlor-N,N-di-2-pro-

penyl-acetamid (Dichlormid), 4,6-Dichlor-2-phenyl-pyrimidin (Fenclorim), 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-trichlormethyl-1H-1,2,4-triazol-3-carbonsäure-ethylester (Fenchlorazole-ethyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-174562 und EP-A-346620), 2-Chlor-4-trifluor-methyl-thiazol-5-carbonsäure-phenylmethylester (Flurazole), 4-Chlor-N-(1,3-dioxolan-2-yl-methoxy)-α-trifluor-acetophenonoxim (Fluxofenim), 3-Dichloracetyl-5-(2-furanyl)-2,2-dimethyl-oxazolidin (Furilazole, MON-13900), Ethyl-4,5-dihydro-5,5-diphenyl-3-isoxazol-carboxylat (Isoxadifen-ethyl – vgl. auch verwandte Verbindungen in WO-A-95/07897), 1-(Ethoxycarbonyl)-ethyl-3,6-dichlor-2-methoxybenzoat (Lactidichlor), (4-Chlor-o-tolyl-oxy)-essigsäure (MCPA), 2-(4-Chlor-o-tolyloxy)-propionsäure (Mecoprop), Diethyl-1-(2,4-dichlor-phenyl)-4,5-dihydro-5-methyl-1H-pyrazol-3,5-dicarboxylat (Mefenpyr-diethyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in WO-A-91/07874). 2-Dichlormethyl-2-methyl-1,3-dioxolan (MG-191), 2-Propenyl-1-oxa-4-azaspiro[4.5]decane-4-carbodithioate (MG-838), 1,8-Naphthalsäureanhydrid, α-(1,3-Dioxolan-2-yl-methoximino)-phenylacetonitril (Oxabetrinil), 2,2-Dichlor-N-(1,3-dioxolan-2-yl-methyl)-N-(2-propenyl)-acetamid (PPG-1292), 3-Dichloracetyl-2,2-dimethyl-oxazolidin (R-28725), 3-Dichloracetyl-2,2,5-trimethyl-oxazolidin (R-29148), 4-(4-Chlor-o-tolyl)-buttersäure, 4-(4-Chlor-phenoxy)-buttersäure, Diphenylmethoxyessigsäure, Diphenylmethoxyessigsäure-methylester, Diphenylmethoxy-essigsäure-ethylester, 1-(2-Chlor-phenyl)-5-phenyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-methylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-methyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-isopropyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-(1,1-dimethyl-ethyl)-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-phenyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester (vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-269806 und EP-A-333131), 5-(2,4-Dichlor-benzyl)-2-isoxazolin-3-carbonsäure-ethylester, 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure-ethylester, 5-(4-Fluor-phenyl)-5-phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure-ethylester (vgl. auch verwandte Verbindungen in WO-A-91/08202), 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-(1,3-dimethyl-but-1-yl)-ester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-4-allyloxy-butylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-1-allyloxy-prop-2-yl-ester, 5-Chlor-chinoxalin-8-oxy-essigsäure-methylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-ethylester, 5-Chlor-chinoxalin-8-oxy-essigsäure-allylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-2-oxo-prop-1-yl-ester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-malonsäure-diethylester, 5-Chlor-chinoxalin-8-oxy-malonsäure-diallylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-malonsäure-diethylester (vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-582198), 4-Carboxy-chroman-4-yl-essigsäure (AC-304415, vgl. EP-A-613618), 4-Chlor-phenoxy-essigsäure, 3,3'-Dimethyl-4-methoxy-benzophenon, 1-Brom-4-chlormethylsulfonyl-benzol, 1-[4-(N-2-Methoxybenzoyl-sulfamoyl)-phenyl]-3-methyl-harnstoff (alias N-(2-Methoxy-benzoyl)-4-[(methylamino-carbonyl)-amino]-benzolsulfonamid), 1-[4-(N-2-Methoxybenzoylsulfamoyl)-phenyl]-3,3-

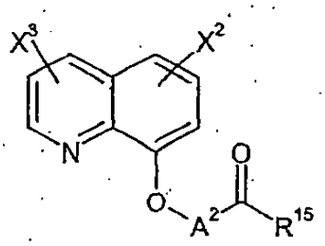
dimethyl-harnstoff, 1-[4-(N-4,5-Dimethylbenzoylsulfamoyl)-phenyl]-3-methyl-harnstoff, 1-[4-(N-Naphthylsulfamoyl)-phenyl]-3,3-dimethyl-harnstoff, N-(2-Methoxy-5-methyl-benzoyl)-4-(cyclopropylaminocarbonyl)-benzolsulfonamid,

und/oder eine der folgenden durch allgemeine Formeln definierten Verbindungen der allgemeinen Formel (IIa)



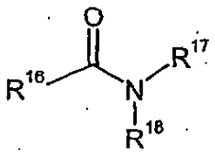
(IIa)

oder der allgemeinen Formel (IIb)



(IIb)

oder der Formel (IIc)

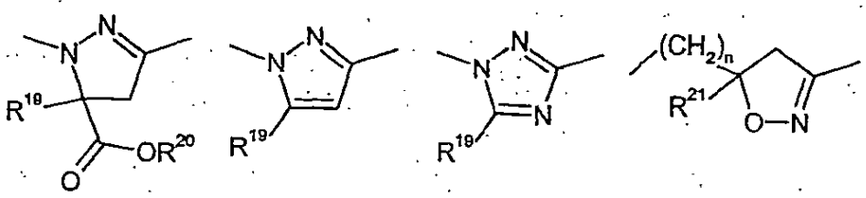


(IIc)

wobei

m für eine Zahl 0, 1, 2, 3, 4 oder und 5 steht,

A^1 für eine der nachstehend skizzierten divalenten heterocyclischen Gruppierungen steht,



n für eine Zahl 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 steht,

A^2 für gegebenenfalls durch C_1-C_4-Alkyl und/oder C_1-C_4-Alkoxy-carbonyl und/oder Alkenyloxycarbonyl substituiertes Alkandiyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen steht,

R^{14} für Hydroxy, Mercapto, Amino, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkylthio, C_1-C_6-Alkylamino oder Di-(C_1-C_4-alkyl)-amino steht,

R^{15} für Hydroxy, Mercapto, Amino, C_1-C_7-Alkoxy, C_1-C_6-Alkenyloxy, C_1-C_6-Alkenyloxy-C_1-C_6-alkoxy, C_1-C_6-Alkylthio, C_1-C_6-Alkylamino oder Di-(C_1-C_4-alkyl)-amino steht,

R^{16} für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C_1-C_4-Alkyl steht,

R^{17} für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C_1-C_6-Alkyl, C_2-C_6-Alkenyl oder C_2-C_6-Alkinyl, C_1-C_4-Alkoxy-C_1-C_4-alkyl, Dioxolanyl-C_1-C_4-alkyl, Furyl, Furyl-C_1-C_4-alkyl, Thienyl, Thiazolyl, Piperidinyl, oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom oder C_1-C_4-Alkyl substituiertes Phenyl steht,

R^{18} für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C_1-C_6-Alkyl, C_2-C_6-Alkenyl oder C_2-C_6-Alkinyl, C_1-C_4-Alkoxy-C_1-C_4-alkyl, Dioxolanyl-C_1-C_4-alkyl, Furyl, Furyl-C_1-C_4-alkyl, Thienyl, Thiazolyl, Piperidinyl, oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom oder C_1-C_4-Alkyl substituiertes Phenyl steht, R^{17} und R^{18} auch gemeinsam für jeweils gegebenenfalls durch C_1-C_4-Alkyl, Phenyl, Furyl, einen annellierten Benzolring oder durch zwei Substituenten, die gemeinsam mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Carboxyclus bilden, substituiertes C_3-C_6-Alkandiyl oder C_2-C_5-Oxaalkandiyl stehen,

R^{19} für Wasserstoff, Cyano, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C_1-C_4-Alkyl, C_3-C_6-Cycloalkyl oder Phenyl steht,

R^{20} für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Halogen oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes C_1-C_6-Alkyl, C_3-C_6-Cycloalkyl oder Tri-(C_1-C_4-alkyl)-silyl steht,

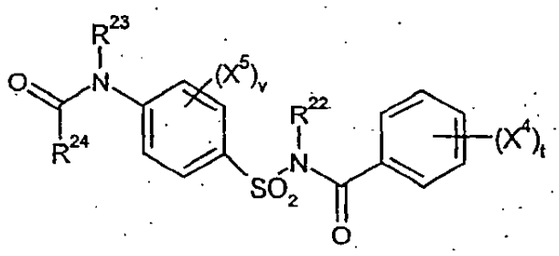
R^{21} für Wasserstoff, Cyano, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C_1-C_4-Alkyl, C_3-C_6-Cycloalkyl oder Phenyl steht,

X^1 für Nitro, Cyano, Halogen, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_4-Alkoxy oder C_1-C_4-Halogenalkoxy steht,

X^2 für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_4-Alkoxy oder C_1-C_4-Halogenalkoxy steht,

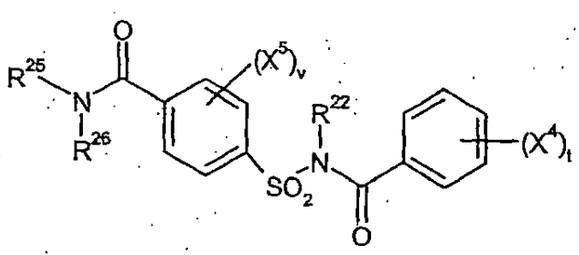
X^3 für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_4-Alkoxy oder C_1-C_4-Halogenalkoxy steht,

und/oder die folgenden durch allgemeine Formeln definierten Verbindungen der allgemeinen Formel (IId)



(IId)

oder der allgemeinen Formel (IIe)



(IIe)

wobei

t für eine Zahl 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 steht

v für eine Zahl 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 steht,

R^{22} für Wasserstoff oder C_1-C_4-Alkyl steht,

R^{23} für Wasserstoff oder C_1-C_4-Alkyl steht,

R^{24} für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkylthio, C_1-C_6-Alkylamino oder Di-(C_1-C_4-alkyl)-amino, oder jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1-

C_4-Alkyl substituiertes C_3-C_6-Cycloalkyl, C_3-C_6-Cycloalkyloxy, C_3-C_6-Cycloalkylthio oder C_3-C_6-Cycloalkylamino steht,

R^{25} für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes C_1-C_6-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C_3-C_6-Alkenyl oder C_3-C_6-Alkinyl, oder gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1-C_4-Alkyl substituiertes C_3-C_6-Cycloalkyl steht,

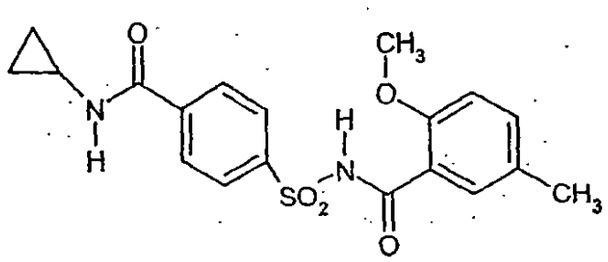
R^{26} für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes C_1-C_6-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C_3-C_6-Alkenyl oder C_3-C_6-Alkinyl, gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1-C_4-Alkyl substituiertes C_3-C_6-Cycloalkyl, oder gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_4-Alkoxy oder C_1-C_4-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl steht, oder zusammen mit R^{25} für jeweils gegebenenfalls durch C_1-C_4-Alkyl substituiertes C_2-C_6-Alkandiyl oder C_2-C_5-Oxaalkandiyl steht,

X^4 für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Formyl, Sulfamoyl, Hydroxy, Amino, Halogen, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_4-Alkoxy oder C_1-C_4-Halogenalkoxy steht, und

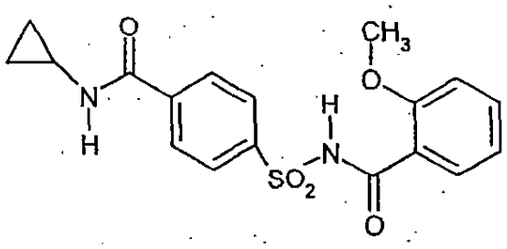
X^5 für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Formyl, Sulfamoyl, Hydroxy, Amino, Halogen, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_4-Alkoxy oder C_1-C_4-Halogenalkoxy steht.

13. Mittel nach Anspruch 12, bei dem die die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernde Verbindung aus der folgenden Gruppe von Verbindungen ausgewählt ist:

Cloquintocet-mexyl, Fenchlorazole-ethyl, Isoxadifen-ethyl, Mefenpyr-diethyl, Furilazole, Fenclorim, Cumyluron, Dymron oder die Verbindungen



und

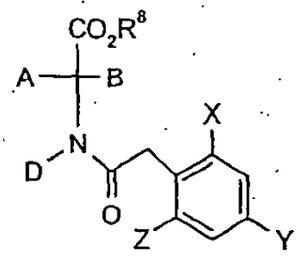


14. Mittel gemäß einem der Ansprüche 12 oder 13, bei denen die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernde Verbindung Cloquintocet-mexyl oder Mefenpyr-diethyl ist.

15. Verfahren zum Bekämpfen von unerwünschtem Pflanzenwuchs, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Mittel gemäß Anspruch 12 auf die Pflanzen oder ihre Umgebung einwirken lässt.

16. Verwendung eines Mittels gemäß Anspruch 12 zum Bekämpfen von unerwünschten Pflanzenwuchs.

17. Verbindungen der Formel (II)

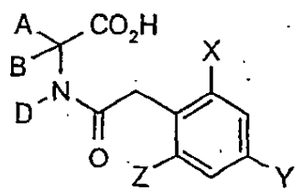


(II)

in welcher

A, B, D, R^8, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben.

18. Verbindungen der Formel (XVI)

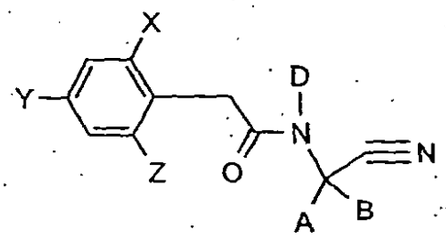


(XVI)

in welcher

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben.

19. Verbindungen der Formel (XXIV)



(XXIV)

in welcher

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben.

DERIVADOS DEL ÁCIDO TETRÁMICO SUBSTITUIDOS POR 2-HALÓGENO-6-ALQUIL-FENILO.

Campo de la invención

La invención se refiere a nuevos derivados del ácido tetrámico substituidos por 2-halógeno-6-alquil-fenilo, a varios procedimientos y a productos intermedios para su obtención y a su empleo como agentes pesticidas y/o herbicidas. La invención se refiere, también, a nuevas combinaciones de productos activos, herbicidas selectivos, que contienen derivados del ácido tetrámico substituidos por 2-halógeno-6-alquil-fenilo, espirocíclicos, por un lado, y al menos un compuesto mejorador de la compatibilidad con las plantas de cultivo, por otro lado y que pueden emplearse con un éxito especialmente bueno para la lucha selectiva contra las malas hierbas con diversos cultivos de plantas útiles.

Antecedentes de la invención

Se han descrito propiedades farmacéuticas para las 3-acil-pirrolidin-2,4-dionas (S. Suzuki et al. Chem. Pharm. Bull. 15 1120 (1967)). Además se han sintetizado N-fenilpirrolidin-2,4-dionas por R. Schmierer y H. Mildenberger (Liebigs Ann. Chem. 1985, 1095). No se ha descrito una actividad biológica para estos compuestos.

En las publicaciones EP-A-0 262 399 y GB-A-2 266 888 se divulgan compuestos estructuralmente similares (3-aril-pirrolidin-2,4-dionas), para las cuales, sin embargo, no se ha dado a conocer un efecto herbicida, insecticida o acaricida. Se conocen derivados bicíclicos, insubstituidos, de la 3-aril-pirrolidin-2,4-diona con actividad herbicida, insecticida o acaricida (EP-A-355 599 y EP-A-415 211) así como derivados monocíclicos, substituidos, de la 3-aril-pirrolidin-2,4-diona (EP-A-377 893 y EP-A-442 077).

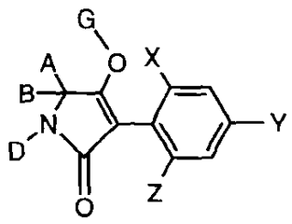
Además, se conocen derivados policíclicos de la 3-arilpirrolidin-2,4-diona (EP-A-442 073) así como derivados de la 1H-arilpirrolidin-diona (EP-A-456 063, EP-A-521

334, EP-A-596 298, EP-A-613 884, EP-A-613 885, WO 94/01 997, WO 95/26954, WO 95/20 572, EP-A 0 668 267, WO 96/25 395, WO 96 35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/36 868, WO 97/43275, WO/98/05638, WO 98/06721, WO 98/25928, WO 99/16748, WO 99/24437, WO 99/43649, WO 99/48869, WO 99/55673, WO 01/09092, WO 01/17972, WO 01/23354, WO 01/74770 y WO 03/013249).

Sin embargo, la actividad y el espectro de actividad de estos compuestos no son siempre completamente satisfactorios, especialmente con ocasión de cantidades de aplicación y de concentraciones bajas. Además la compatibilidad con las plantas de los compuestos conocidos no es siempre suficiente.

Descripción detallada de la invención

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



(I)

en la que

X significa halógeno,

Y significa alquilo y

Z significa alquilo con 2 a 6 átomos de carbono,

y cuando

G significa hidrógeno (a), entonces se verifica que

A significa hidrógeno, significa alquilo con 2 a 8 átomos de carbono, halógenoalquilo, alcoxialquilo o cicloalquilo, substituido en caso dado,

B significa hidrógeno, alquilo o alcoxialquilo,

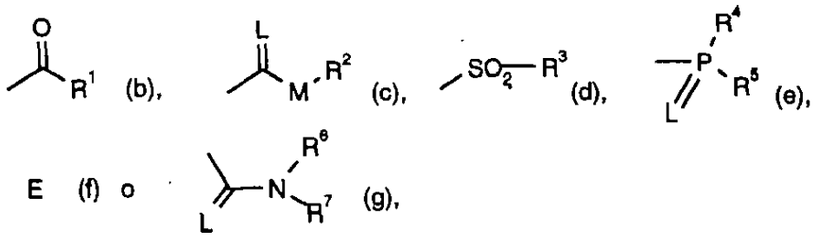
D significa hidrógeno o significa un resto, en caso dado substituido, de la serie formada por alquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxialquilo,

alquiltioalquilo o cicloalquilo, substituido en caso dado,

A y D significan junto con los átomos, con los que están enlazados, un ciclo saturado o insaturado, insubstituido o substituido, que contiene en la parte A,D-, en caso dado, al menos un heteroátomo,

y cuando

G significa uno de los grupos



donde

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

L significa oxígeno o azufre,

M significa oxígeno o azufre,

entonces

R^1 significa alquilo, alquenilo, alcoxialquilo, alquiltioalquilo o polialcoxialquilo substituidos respectivamente, en caso dado, o significa cicloalquilo o heterociclilo substituidos respectivamente, en caso dado, por halógeno, por alquilo o por alcoxi o significa fenilo, fenilalquilo, fenilalquenilo o hetarilo substituidos respectivamente, en caso dado,

R^2 significa alquilo, alquenilo, alcoxialquilo o polialcoxialquilo substituidos respectivamente, en caso dado, por halógeno o significa cicloalquilo, fenilo o bencilo substituidos respectivamente, en caso dado,

R^3, R^4 y R^5 significan, independientemente entre sí, alquilo, alcoxi, alquilamino, dialquilamino, alquiltio, alqueniltio o cicloalquiltio substituidos respectivamente, en caso dado, por halógeno o significan

fenilo, bencilo, fenoxi o feniltio substituidos respectivamente, en caso dado,

R^6 y R^7 significan, independientemente entre sí, hidrógeno, significan alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alcoxi, alcoxialquilo substituidos respectivamente, en caso dado, por halógeno, significan fenilo o bencilo substituidos respectivamente, en caso dado o, junto con el átomo de N, con el que están enlazados, significan un ciclo que contienen, en caso dado, oxígeno o azufre, substituido en caso dado.

A significa hidrógeno, significa alquilo, alquenilo, alcoxialquilo o alquiltioalquilo substituidos respectivamente, en caso dado, por halógeno o significa cicloalquilo substituido, en caso dado,

B significa hidrógeno, alquilo o alcoxialquilo,

D significa hidrógeno o significa un resto, substituido, en caso dado, de la serie formada por alquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxialquilo, alquiltioalquilo, o cicloalquilo substituido, en caso dado, o

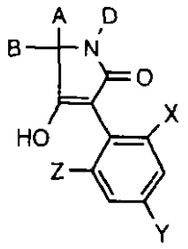
A y D significan junto con los átomos, con los que están enlazados, un ciclo saturado o insaturado, insubstituido o substituido, que contiene en la parte A,D-, en caso dado, al menos un heteroátomo.

Los compuestos de la fórmula (I) pueden presentarse también en función del tipo de los substituyentes a modo de isómeros geométricos y/o de isómeros ópticos o de mezclas de isómeros, en composición variable, que pueden separarse, en caso dado, de forma y manera usuales. Tanto los isómeros puros como también las mezclas de los isómeros, su obtención y empleo así como los agentes que los contienen, constituyen un objeto de la presente invención. Sin embargo, a continuación se hablará siempre de los compuestos de la fórmula (I) para simplificar, aún cuando quieran indicarse tanto los compuestos puros como, en caso dado, también mezclas con proporciones variables de

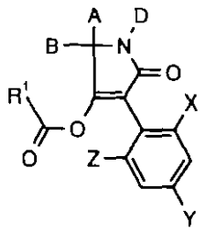
compuestos isómeros.

Teniendo en consideración los diversos significados (a), (b), (c), (d), (e), (f) y (g) del grupo G se producen las estructuras fundamentales (I-a) hasta (I-g) siguientes,

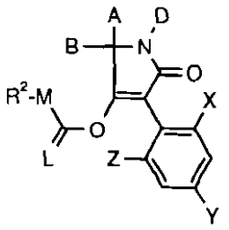
(I-a):



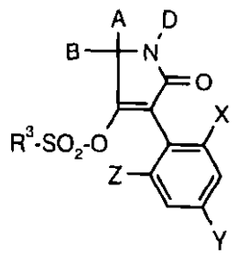
(I-b):



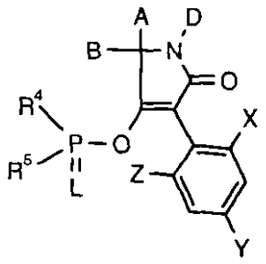
(I-c):



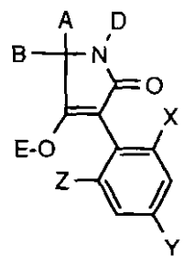
(I-d):



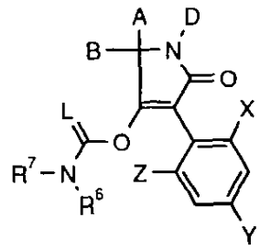
(I-e):



(I-f):



(I-g):

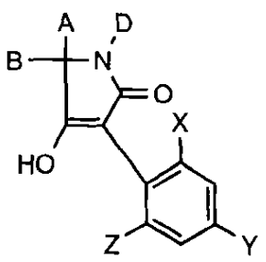


donde

A, B, D, E, L, M, X, Y, Z, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6 y R^7 tienen los significados anteriormente indicados.

Se ha encontrado, además, que se obtienen los nuevos compuestos de la fórmula (I) según uno de los procedimientos descritos a continuación:

(A) se obtienen los compuestos de la fórmula (I-a)



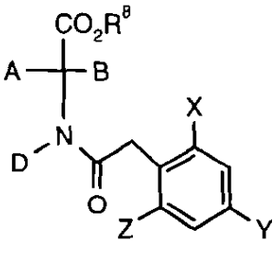
(I-a)

en la que

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

si

se condensan intramolecularmente los compuestos de la fórmula (II),



(II)

en la que

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

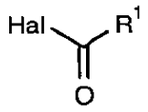
y

R^8 significa alquilo (preferentemente alquilo con 1 a 6 átomos de carbono),

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

(B) Se obtienen los compuestos de la fórmula, anteriormente indicada (I-b), en la que A, B, D, R^1, X, Y y Z tienen los significados anteriormente indicados, si se hacen reaccionar compuestos de la fórmula anteriormente indicada (I-a), en la que A, B, D, X, Y y Z tienen los significados anteriormente indicados,

α) con halogenuros de acilo de la fórmula (III),



(III)

en la que

R^1 tiene el significado anteriormente indicado y

Hal significa halógeno (especialmente cloro o bromo)

o

ß) con anhídridos de ácidos carboxílicos de la fórmula (IV)

$$\mathbf{R^1\text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}R^1} \qquad \mathbf{(IV)}$$

en la que

R^1 tiene el significado anteriormente indicado,

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

(C) Se obtienen los compuestos de la fórmula, anteriormente indicada (I-c), en la que A, B, D, R^2, M, X, Y y Z tienen los significados anteriormente indicados y L significa oxígeno, si se hacen reaccionar compuestos de la fórmula, anteriormente indicada (I-a), en la que A, B, D, X, Y y Z tienen los significados anteriormente indicados, respectivamente

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

$$R^2\text{-M-CO-Cl} \qquad \textbf{(V)}$$

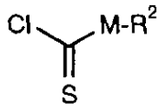
en la que

R^2 y M tienen los significados anteriormente indicados,

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

(D) Se obtienen los compuestos de la fórmula, anteriormente indicada (I-c), en la que A, B, D, R^2, M, X, Y y Z tienen los significados anteriormente indicados y L significa azufre, si se hacen reaccionar compuestos de la fórmula, anteriormente indicada, (I-a), en la que A, B, D, X, Y y Z tienen los significados anteriormente indicados, respectivamente

α) con ésteres del ácido cloromonotiofórmico o con ésteres del ácido cloroditiofórmico de la fórmula (VI)



(VI)

en la que

M y R^2 tienen los significados anteriormente indicados,

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

o

β) con sulfuro de carbono y, a continuación, con compuestos de la fórmula (VII),

$$R^2\text{-Hal} \qquad \textbf{(VII)}$$

en la que

R^2 tiene el significado anteriormente indicado y

Hal significa cloro, bromo o yodo,

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

(E) Se obtienen los compuestos de la fórmula anteriormente indicada (I-d), en la que A, B, D, R^3, X, Y y Z tienen los significados anteriormente indicados, si se hacen reaccionar compuestos de la fórmula anteriormente indicada (I-a), en la que A, B, D, X, Y y Z tienen los significados anteriormente indicados, respectivamente

con cloruros de sulfonilo de la fórmula (VIII)

$$R^3\text{-}SO_2\text{-}Cl \qquad \textbf{(VIII)}$$

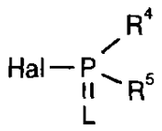
en la que

R^3 tiene el significado anteriormente indicado,

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

(F) Se obtienen los compuestos de la fórmula, anteriormente indicada (I-e), en la que A, B, D, L, R^4, R^5, X, Y y Z tienen los significados anteriormente indicados, si se hacen reaccionar compuestos de la fórmula, anteriormente indicada (I-a), en la que A, B, D, X, Y y Z tienen los significados anteriormente indicados, respectivamente

con compuestos del fósforo de la fórmula (IX)



(IX)

en la que

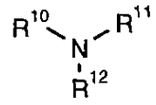
L, R^4 y R^5 tienen los significados anteriormente indicados y

Hal significa halógeno (especialmente cloro o bromo),

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

(G) Se obtienen los compuestos de la fórmula, anteriormente indicada (I-f), en la que A, B, D, E, X, Y y Z tienen los significados anteriormente indicados, si se hacen reaccionar compuestos de la fórmula (I-a), en los que A, B, D, X, Y y Z tienen los significados anteriormente indicados, respectivamente

con compuestos metálicos o con aminas de las fórmulas (X) u (XI)



$$Me(OR^{11})_t \quad (X) \qquad\qquad (XI)$$

en las que

Me significa un metal monovalente o divalente (preferentemente un metal alcalino o alcalinotérreo tal como litio, sodio, potasio, magnesio o calcio),

t significa el número 1 o 2 y

R^{10}, R^{11}, R^{12} significan, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo (preferentemente alquilo con 1 a 8 átomos de carbono),

en caso dado en presencia de un diluyente.

(H) Se obtienen los compuestos de la fórmula, anteriormente indicada (I-g), en la que A, B, D, L, R^6, R^7, X, Y y Z tienen los significados anteriormente indicados, si se hacen reaccionar compuestos de la fórmula anteriormente indicada (I-a), en la que A, B, D, X, Y y Z tienen los significados anteriormente indicados, respectivamente

α) con isocianatos o con isotiocianatos de la fórmula (XII)

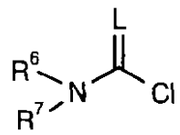
$$R^6\text{-}N{=}C{=}L \qquad (XII)$$

en la que

R^6 y L tienen los significados anteriormente indicados,

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

ß) con cloruros del ácido carbámico o con cloruros del ácido tiocarbámico de la fórmula (XIII)



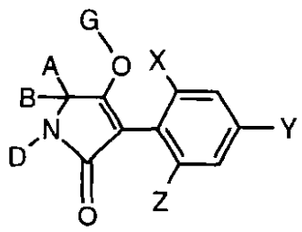
(XIII)

en la que

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

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

Los siguientes derivados del ácido tetrámico han sido presentados, adicionalmente, en abril de 2.002, en transcurso del procedimiento de examen europeo de la solicitud de patente europea EP-A-835 243:



Ejem Nr. en la EP-A-835 243	X	Y	Z	D	A	B	G	Pf.°C
I-1-a-45	Br	CH_3	C_2H_5	H	$-(CH_2)_2-CHCH_3-(CH_2)_2-$		H	190
I-1-a-46	Br	CH_3	C_2H_5	H	CH_3	CH_3	H	202

I-1-b-73	Br	CH 3	C_2H 5	H	$-(CH_2)_2-CHCH_3-$ $(CH_2)_2-$	$H_5C_2-O-CH_2-$ CO	165

Se ha encontrado, además, que los nuevos compuestos de la fórmula (I) presentan una actividad muy buena como agentes para la lucha contra las pestes, preferentemente como insecticidas y/o acaricidas, fungicidas y/o a modo de herbicidas.

Sorprendentemente, se ha descubierto, ahora, que determinados cetoenoles cíclicos, substituidos, impiden los deterioros de las plantas de cultivo, de una manera especialmente buena, cuando se utilizan junto con los compuestos (protectores/antídotos) descritos más adelante, mejoran la compatibilidad con las plantas de cultivo y que pueden emplearse, de forma especialmente ventajosa, a modo de preparados en combinación de amplia actividad, para la lucha selectiva contra las plantas indeseadas en cultivos de plantas útiles, tales como, por ejemplo, cereales así como también maíz, soja y arroz.

El objeto de la invención está constituido por agentes herbicidas selectivos, que tienen un contenido activo de una combinación de productos activos que abarca, a modo de componentes

(a') al menos un cetoenol cíclico, substituido, de la fórmula (I), en la que A, B, D, G, X, Y y Z tienen el significado anteriormente indicado y/o al menos un compuesto de la fórmula I-1-a-45, I-1-a-46, I-1-b-73.

y

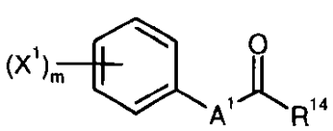
(b') al menos un compuesto mejorador de la compatibilidad para con las plantas de cultivo del grupo siguiente de compuestos:

4-dicloroacetil-1-oxa-4-aza-spiro[4.5]-decano (AD-67, MON-4660), 1-dicloroacetil-hexahidro-3,3,8a-trimetilpirrolo[1,2-a]-pirimidin-6(2H)-ona (Dicyclonon, BAS-145138), 4-dicloroacetil-3,4-dihidro-3-metil-2H-1,4-benzoxazina (Benoxacor), 5-cloro-quinolin-

8-oxi-acetato de-(1-metil-hexilo) (Cloquintocet-mexilo -véanse también los compuestos emparentados en las EP-A-86750, EP-A-94349, EP-A-191736, EP-A-492366), 3-(2-cloro-bencil)-1-(1-metil-1-fenil-etil)-urea (Cumyluron), α-(cianometoxiimino)-fenilacetonitrilo (Cyometrinil), ácido 2,4-dicloro-fenoxiacético (2,4-D), ácido 4-(2,4-dicloro-fenoxi)-butírico (2,4-DB), 1-(1-metil-1-fenil-etil)-3-(4-metil-fenil)-urea (Daimuron, Dymron), ácido 3,6-dicloro-2-metoxi-benzoico (Dicamba), piperidin-1-tiocarboxilato de S-1-metil-1-fenil-etilo (Dimepiperate), 2,2-dicloro-N-(2-oxo-2-(2-propenilamino)-etil)-N-(2-propenil)-acetamida (DKA-24), 2,2-dicloro-N,N-di-2-propenil-acetamida (Dichlormid), 4,6-dicloro-2-fenil-pirimidina (Fenclorim), 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-triclorometil-1H-1,2,4-triazol-3-carboxilato de etilo (Fenchlorazole-etilo -véanse también los compuestos emparentados en EP-A-174562 y EP-A-346620), 2-cloro-4-triflúormetil-tiazol-5-carboxilato de fenilmetilo (Flurazole), 4-cloro-N-(1,3-dioxolan-2-il-metoxi)-α-triflúor-acetofenonoxima (Fluxofenim), 3-dicloroacetil-5-(2-furanil)-2,2-dimetil-oxazolidina (Furilazole, MON-13900), etil-4,5-dihidro-5,5-difenil-3-isoxazolcarboxilato (Isoxadifen-etilo -véanse también los compuesto emparentados en WO-A-95/07897), 1-(etoxicarbonil)-etil-3,6-dicloro-2-metoxibenzoato (Lactidichlor), ácido (4-cloro-o-toliloxi)-acético (MCPA), ácido 2-(4-cloro-o-toliloxi)-propiónico (Mecoprop), dietil-1-(2,4-dicloro-fenil)-4,5-dihidro-5-metil-1H-pirazol-3,5-dicarboxilato (Mefenpyr-dietilo -véanse también los compuestos emparentados en WO-A-91/07874), 2-diclorometil-2-metil-1,3-dioxolano (MG-191), 2-propenil-1-oxa-4-azaspiro[4.5]decano-4-carboditioato (MG-838), anhídrido del ácido 1,8-naftalínico, α-(1,3-dioxolan-2-il-metoxiimino)-fenilacetonitrilo (Oxabetrinil), 2,2-dicloro-N-(1,3-dioxolan-2-il-metil)-N-(2-propenil)-acetamida (PPG-1292), 3-dicloroacetil-2,2-dimetil-oxazolidina (R-28725), 3-dicloroacetil-2,2,5-trimetil-oxazolidina (R-29148), ácido 4-(4-cloro-o-tolil)-butírico, ácido 4-(4-cloro-fenoxi)-butírico, ácido difenilmetoxiacético, difenilmetoxiacetato de metilo, difenilmetoxiacetato de etilo, 1-(2-cloro-fenil)-5-fenil-

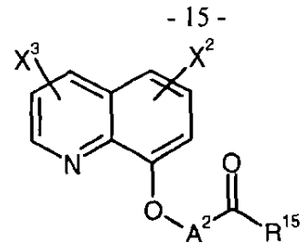
1H-pirazol-3-carboxilato de metilo, 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-metil-1H-pirazol-3-carboxilato de etilo, 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-isopropil-1H-pirazol-3-carboxilato de etilo, 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-(1,1-dimetil-etil)-1H-pirazol-3-carboxilato de etilo, 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-carboxilato de etilo (véanse también los compuestos emparentados en EP-A-269806 y EP-A-333131), 5-(2,4-dicloro-bencil)-2-isoxazolin-3-carboxilato de etilo, 5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxilato de etilo, 5-(4-flúor-fenil)-5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxilato de etilo (véanse también los compuestos emparentados en WO-A-91/08202), 5-cloro-quinolin-8-oxi-acetato de (1,3-dimetil-but-1-ilo), 5-cloro-quinolin-8-oxi-acetato de 4-aliloxi-butilo, 5-cloro-quinolin-8-oxi-acetato de 1-aliloxi-prop-2-ilo, 5-cloro-quinoxalin-8-oxi-acetato de metilo, 5-cloro-quinolin-8-oxi-acetato de etilo, 5-cloro-quinoxalin-8-oxi-acetato de alilo, 5-cloro-quinolin-8-oxi-acetato de 2-oxo-prop-1-ilo, 5-cloro-quinolin-8-oxi-malonato de dietilo, 5-cloro-quinoxalin-8-oxi-malonato de dialilo, 5-cloro-quinolin-8-oxi-malonato de dietilo (véanse también los compuestos emparentados en EP-A-582198), ácido 4-carboxi-croman-4-il-acético (AC-304415, véase la EP-A-613618), ácido 4-cloro-fenoxi-acético, 3,3'-dimetil-4-metoxi-benzofenona, 1-bromo-4-clorometilsulfonil-benceno, 1-[4-(N-2-metoxibenzoil-sulfamoil)-fenil]-3-metil-urea (alias N-(2-metoxi-benzoil)-4-[(metilamino-carbonil)-amino]-bencenosulfonamida), 1-[4-(N-2-metoxibenzoil-sulfamoil)-fenil]-3,3-dimetil-urea, 1-[4-(N-4,5-dimetilbenzoilsulfamoil)-fenil]-3-metil-urea, 1-[4-(N-naftilsulfamoil)-fenil]-3,3-dimetil-urea, N-(2-metoxi-5-metil-benzoil)-4-(ciclopropilamino-carbonil)-bencenosulfonamida,

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



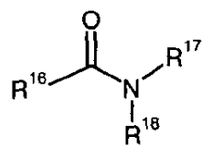
(IIa)

o de la fórmula general (IIb)



(IIb)

o de la fórmula (IIc)

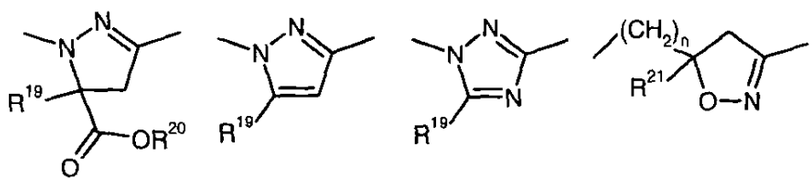


(IIc)

donde

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

A^1 significa uno de los agrupamientos heterocíclicos divalentes esquematizados a continuación,



n significa un número 0, 1, 2, 3, 4 o 5,

A^2 significa alcanodiilo con 1 o 2 átomos de carbono substituido, en caso dado, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y/o por alcoxi-carbonilo con 1 a 4 átomos de carbono y/o por alqueniloxi-carbonilo con 1 a 4 átomos de carbono,

R^{14} significa hidroxi, mercapto, amino, alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, alquiltio con 1 a 6 átomos de carbono, alquilamino con 1 a 6 átomos de carbono o di-(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)-amino,

R^{15} significa hidroxi, mercapto, amino, alcoxi con 1 a 7 átomos de carbono, alqueniloxi con 1 a 6 átomos de carbono, alqueniloxi con 1 a 6 átomos de carbono-alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, alquiltio con 1 a 6 átomos de

carbono, alquilamino con 1 a 6 átomos de carbono o di-(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)-amino,

R^{16} significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono substituido, en caso dado, por flúor, por cloro y/o por bromo,

R^{17} significa hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alquenilo con 2 a 6 átomos de carbono o alquinilo con 2 a 6 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, dioxolanilo-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, furilo, furil-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, tienilo, tiazolilo, piperidinilo, substituidos, respectivamente, en caso dado por flúor, por cloro y/o por bromo, o significa fenilo substituido, en caso dado, por flúor, por cloro y/o por bromo o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

R^{18} significa hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alquenilo con 2 a 6 átomos de carbono o alquinilo con 2 a 6 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, dioxolanilo-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, furilo, furil-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, tienilo, tiazolilo, piperidinilo, substituidos respectivamente, en caso dado, por flúor, por cloro y/o por bromo, o fenilo substituido, en caso dado, por flúor, por cloro y/o por bromo o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, R^{17} y R^{18} significan también, conjuntamente, alcanodiilo con 3 a 6 átomos de carbono u oxaalcanodiilo con 2 a 5 átomos de carbono substituidos respectivamente, en caso dado, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por fenilo, por furilo, por un anillo bencénico anillado o por dos substituyentes que forman, junto con el átomo de carbono, con el que están enlazados, un carboxiciclo con 5 o 6 miembros,

R^{19} significa hidrógeno, ciano, halógeno, o significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono o fenilo substituidos

respectivamente, en caso dado, por flúor, por cloro y/o por bromo,

R^{20} significa hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono o tri-(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)-sililo substituidos, en caso dado, por hidroxi, por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono,

R^{21} significa hidrógeno, ciano, halógeno, o significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono o fenilo substituidos respectivamente, en caso dado, por flúor, por cloro y/o por bromo,

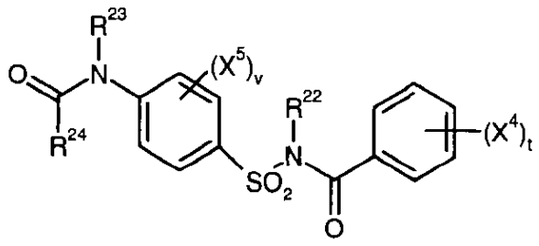
X^1 significa nitro, ciano, halógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono,

X^2 significa hidrógeno, ciano, nitro, halógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono,

X^3 significa hidrógeno, ciano, nitro, halógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono,

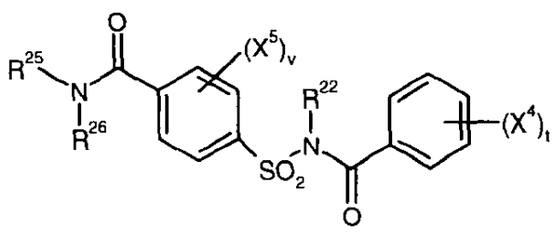
y/o los compuestos definidos a continuación por medio de las fórmulas generales,

de la fórmula general (IId)



(IId)

o de la fórmula general (IIe)



(IIe)

donde

t significa un número 0, 1, 2, 3, 4 o 5,

v significa un número 0, 1, 2, 3, 4 o 5,

R^{22} significa hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

R^{23} significa hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

R^{24} significa hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, alquiltio con 1 a 6 átomos de carbono, alquilamino con 1 a 6 átomos de carbono o di-(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)-amino substituidos respectivamente, en caso dado, por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, o significa cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, cicloalquiloxi con 3 a 6 átomos de carbono, cicloalquiltio con 3 a 6 átomos de carbono o cicloalquilamino con 3 a 6 átomos de carbono substituidos respectivamente, en caso dado, por ciano, por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

R^{25} significa hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono substituido, en caso dado, por ciano, por hidroxi, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, significa alquenilo con 3 a 6 átomos de carbono o alquinilo con 3 a 6 átomos de carbono, substituidos respectivamente, en caso dado, por ciano o por halógeno, o significa cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono substituido, en caso dado, por ciano, por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

R^{26} significa hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono substituido, en caso dado, por ciano, por hidroxi, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono,

significa alquenilo con 3 a 6 átomos de carbono o alquinilo con 3 a 6 átomos de carbono substituidos respectivamente, en caso dado, por ciano o por halógeno, significa cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono substituido, en caso dado, por ciano, por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, o significa fenilo substituido, en caso dado, por nitro, por ciano, por halógeno, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o por halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, o junto con el R^{25} significa alcanodiilo con 2 a 6 átomos de carbono u oxaalcanodiilo con 2 a 5 átomos de carbono substituidos respectivamente, en caso dado, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

X^4 significa nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, formilo, sulfamoilo, hidroxi, amino, halógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, y

X^5 significa nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, formilo, sulfamoilo, hidroxi, amino, halógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono.

Los compuestos, según la invención, están definidos, en general, por medio de la fórmula (I). Los substituyentes o bien los intervalos preferentes de los restos citados en las fórmulas indicadas anteriormente y se indicaran a continuación, se explican seguidamente:

Preferentemente,

X significa cloro o bromo,

preferentemente,

Y significa alquilo con 1 a 3 átomos de carbono,

preferentemente,

Z significa etilo, n-propilo o n-butilo,

y cuando

preferentemente,

G significa hidrógeno (a),

entonces

preferentemente,

A significa hidrógeno, alquilo con 2 a 8 átomos de carbono, halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de halógeno, alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o significa cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono substituido, en caso dado, de una a tres veces por halógeno, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono,

preferentemente,

B significa hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono o alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

preferentemente,

D significa hidrógeno, significa alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alquenilo con 1 a 8 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono-alquilo con 2 a 4 átomos de carbono o alquiltio con 1 a 6 átomos de carbono-alquilo con 2 a 4 átomos de carbono substituidos respectivamente, en caso dado, de una a tres veces por halógeno, significa cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono substituido en caso dado, de una a tres veces por halógeno, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o por halógenoalquilo con 1 a 2 átomos de carbono,

preferentemente,

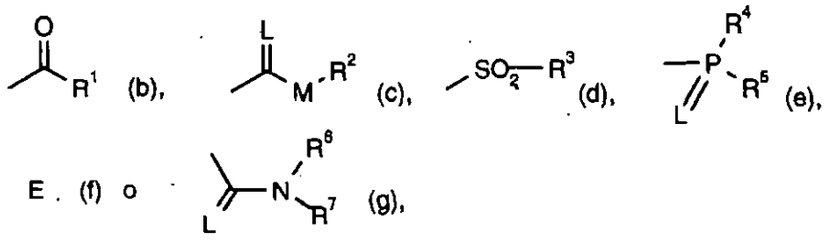
A y D significan conjuntamente un grupo alcanodiilo con 3 a 6 átomos de carbono o un grupo alquenodiilo con 3 a 6 átomos de carbono, en los que está reemplazado

respectivamente, en caso dado, un grupo metileno por oxígeno o por azufre y que están substituidos, respectivamente, en caso dado, de una a dos veces por halógeno, por hidroxi, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o por otro grupo alcanodiilo con 3 a 6 átomos de carbono, alquenodiilo con 3 a 6 átomos de carbono o alcanodiendiilo con 4 a 6 átomos de carbono, que forman otro anillo sobrecondensado,

y cuando

preferentemente,

G significa uno de los grupos



en los que

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

L significa oxígeno o azufre y

M significa oxígeno o azufre,

entonces,

preferentemente,

R^1 significa alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, alquenilo con 2 a 20 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono-alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alquiltio con 1 a 6 átomos de carbono-alquilo con 1 a 6 átomos de carbono o poli-alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, substituidos respectivamente, en caso dado, de una a siete veces por halógeno, de una a dos veces por ciano, monosubstituidos por COR^{13}, por C=N-

OR^{13}, por CO_2R^{13} o por $CON\begin{matrix}R^{13}\\R^{13'}\end{matrix}$ o significa cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono substituido, en caso dado, de una a tres veces por halógeno, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, en el cual están reemplazados, en caso dado, uno o dos grupos metileno, no directamente contiguos, por oxígeno y/o por azufre,

significa fenilo, fenil-alquilo con 1 a 2 átomos de carbono o fenil-alquenilo con 1 a 2 átomos de carbono, substituidos en caso dado, respectivamente, de una a tres veces, por halógeno, por ciano, por nitro, por alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenoalquilo con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenoalcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, por alquiltio con 1 a 6 átomos de carbono, por alquilsulfinilo con 1 a 6 átomos de carbono o por alquilsulfonilo con 1 a 6 átomos de carbono,

significa hetarilo con 5 o 6 miembros, substituido, en caso dado, de una a dos veces por halógeno o por alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, con uno o dos heteroátomos de la serie formada por oxígeno, azufre y nitrógeno,

<u>preferentemente</u>,

R^2 significa alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, alquenilo con 2 a 20 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono-alquilo con 2 a 6 átomos de carbono o poli-alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono-alquilo con 2 a 6 átomos de carbono, substituidos respectivamente, en caso dado, de una a tres veces por halógeno,

significa cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono substituido, en caso dado, de una a dos veces por halógeno, por alquilo con 1 a 6 átomos de carbono o por alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono o

significa fenilo o bencilo substituidos respectivamente, en caso dado, de una a tres veces por halógeno, por ciano, por nitro, por alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenoalquilo con 1 a 6

átomos de carbono o por halógenoalcoxi con 1 a 6 átomos de carbono,

preferentemente,

R^3 significa alquilo con 1 a 8 átomos de carbono substituido, en caso dado, una o varias veces por halógeno o significa fenilo o bencilo substituidos respectivamente, en caso dado, de una a dos veces por halógeno, por alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, por ciano o por nitro,

preferentemente,

R^4 y R^5 significan, independientemente entre sí, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, alquilamino con 1 a 8 átomos de carbono, di-(alquilo con 1 a 8 átomos de carbono)amino, alquiltio con 1 a 8 átomos de carbono o alqueniltio con 2 a 8 átomos de carbono, substituidos respectivamente, en caso dado, de una a tres veces por halógeno o significan fenilo, fenoxi o feniltio, substituidos respectivamente, en caso dado, de una a tres veces por halógeno, por nitro, por ciano, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, por alquiltio con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquiltio con 1 a 4 átomos de carbono, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

preferentemente,

R^6 y R^7 significan, independientemente entre sí, hidrógeno, significan alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, alquenilo con 3 a 8 átomos de carbono o alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono-alquilo con 2 a 8 átomos de carbono, substituidos respectivamente, en caso dado, de una a tres veces por halógeno, significan fenilo o bencilo, substituidos respectivamente, en caso dado, de una a tres veces por

halógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, por halógenoalquilo con 1 a 8 átomos de carbono o por alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, o en conjunto significan un resto alquileno con 3 a 6 átomos de carbono substituido, en caso dado, de una a dos veces por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, en el cual está reemplazado, en caso dado, un grupo metileno por oxígeno o por azufre,

preferentemente,

R^{13} significa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alquenilo con 3 a 6 átomos de carbono, alquinilo con 3 a 6 átomos de carbono o alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 2 a 4 átomos de carbono, substituidos respectivamente, en caso dado, de una a tres veces por halógeno, o significa cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, substituido en caso dado, de una a dos veces por halógeno, por alquilo con 1 a 2 átomos de carbono o por alcoxi con 1 a 2 átomos de carbono, en el que están reemplazados, en caso dado, uno o dos grupos metileno, no directamente contiguos, por oxígeno,

o significa fenilo o fenil-alquilo con 1 a 2 átomos de carbono, substituidos respectivamente, en caso dado, de una a dos veces por halógeno, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, por ciano o por nitro,

preferentemente,

$R^{13'}$ significa hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono o alquenilo con 3 a 6 átomos de carbono,

preferentemente,

A significa hidrógeno, significa alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alquenilo con 2 a 8 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o alquiltio con 1 a 6 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de

carbono, substituidos respectivamente, en caso dado, de una a tres veces por halógeno, significa cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono substituido, en caso dado, de una a tres veces por halógeno, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono,

preferentemente,

B significa hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono o alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 2 átomos de carbono,

preferentemente,

D significa hidrógeno, significa alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alquenilo con 1 a 8 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono-alquilo con 2 a 4 átomos de carbono o alquiltio con 1 a 6 átomos de carbono-alquilo con 2 a 4 átomos de carbono, substituidos respectivamente, en caso dado, de una a tres veces por halógeno, significa cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono substituido, en caso dado, de una a tres veces por halógeno, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o por halógenoalquilo con 1 a 2 átomos de carbono,

preferentemente,

A y D significan conjuntamente un grupo alcanodiilo con 3 a 6 átomos de carbono o un grupo alquenodiilo con 3 a 6 átomos de carbono, en los que está reemplazado, respectivamente, en caso dado, un grupo metileno por oxígeno o por azufre y que están substituidos respectivamente, en caso dado, de una a dos veces por halógeno, por hidroxi, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, o por otro grupo alcanodiilo con 3 a 6 átomos de carbono, alquenodiilo con 3 a 6 átomos de carbono o alcanodiendiilo con 4 a 6 átomos de carbono, que forman un anillo sobrecondensado.

En las definiciones de los restos preferentes, citadas, halógeno significa flúor, cloro,

bromo y yodo, especialmente significa flúor, cloro y bromo.

De forma especialmente preferente,

X significa cloro o bromo,

de forma especialmente preferente,

Y significa metilo o etilo,

de forma especialmente preferente,

Z significa etilo o n-propilo,

y cuando

de forma especialmente preferente

G significa hidrógeno (a), entonces

de forma especialmente preferente,

A significa hidrógeno, significa alquilo con 2 a 6 átomos de carbono, halógenoalquilo con 1 a 2 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono o significa cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono substituido, en caso dado, de una dos veces por flúor, por cloro, por alquilo con 1 a 2 átomos de carbono o por alcoxi con 1 a 2 átomos de carbono,

de forma especialmente preferente,

B significa hidrógeno, alquilo con 1 a 2 átomos de carbono o alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 2 átomos de carbono,

de forma especialmente preferente,

D significa hidrógeno,

de forma especialmente preferente,

D significa, también, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alquenilo con 3 a 6 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 2 a 3 átomos de carbono o alquiltio con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 2 a 3 átomos de carbono, substituidos respectivamente, en caso dado, de una a tres veces, por flúor o

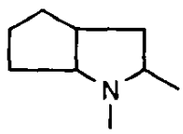
por cloro, significa cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono substituido, en caso dado, de una a dos veces por flúor, por cloro, por alquilo con 1 a 2 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 2 átomos de carbono o por triflúormetilo, con la condición de que entonces

A significa únicamente hidrógeno o alquilo con 1 a 3 átomos de carbono,

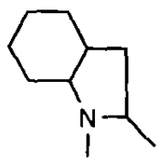
de forma especialmente preferente,

A y D significan conjuntamente un grupo alcanodiilo con 3 a 5 átomos de carbono, en el que está reemplazado, en caso dado, un grupo metileno por oxígeno o por azufre y que está substituido, en caso dado, de una a dos veces por alquilo con 1 a 2 átomos de carbono o por alcoxi con 1 a 2 átomos de carbono,

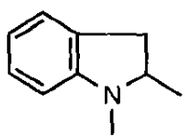
o A y D significan junto con los átomos, con los que están enlazados, uno de los grupos AD-1 hasta AD-10



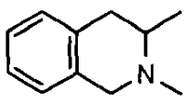
AD-1



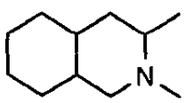
AD-2



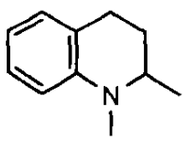
AD-3



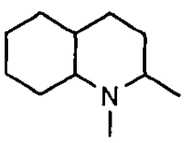
AD-4



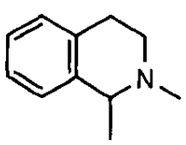
AD-5



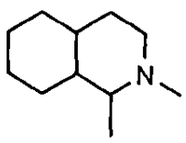
AD-6



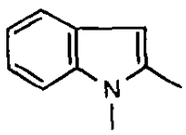
AD-7



AD-8



AD-9

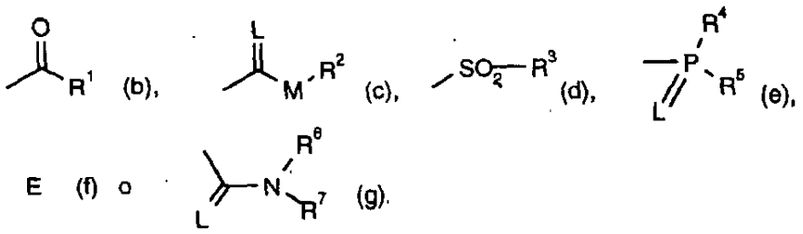


AD-10

y cuando

de forma especialmente preferente

G significa uno de los grupos



E (f) o (g),

en los que

E significa un equivalente de ión metálico o un ión amonio.

L significa oxígeno o azufre y

M significa oxígeno o azufre,

entonces,

de forma especialmente preferente,

R^1 significa alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, alquenilo con 2 a 10 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 2 átomos de carbono, alquiltio con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 2 átomos de carbono o poli-alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono-alquilo con 1 a 2 átomos de carbono, substituidos respectivamente, en caso dado, de una a cinco veces por flúor o por cloro, una vez por ciano, una vez por CO-R^{13}, por C=N-OR^{13} o por CO_2R^{13} o significa cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono substituido, en caso dado, de una a dos veces por flúor, por cloro, por alquilo con 1 a 2 átomos

de carbono o por alcoxi con 1 a 2 átomos de carbono, en el que están reemplazados, en caso dado, uno o dos grupos metileno, no directamente contiguos, por oxígeno,

significa fenilo o bencilo, substituidos respectivamente, en caso dado, de una a dos veces por flúor, por cloro, por bromo, por ciano, por nitro, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alquiltio con 1 a 4 átomos de carbono, por alquilsulfinilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilo con 1 a 2 átomos de carbono o por halógenoalcoxi con 1 a 2 átomos de carbono,

significa pirazolilo, tiazolilo, piridilo, pirimidilo, furanilo o tienilo substituidos respectivamente, en caso dado, de una a dos veces por flúor, por cloro, por bromo o por alquilo con 1 a 2 átomos de carbono,

<u>de forma especialmente preferente</u>,

R^2 significa alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, alquenilo con 2 a 10 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 2 a 4 átomos de carbono o poli-alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, substituidos respectivamente, en caso dado, de una a tres veces, por flúor o por cloro,

significa cicloalquilo con 3 a 7 átomos de carbono monosubstituido, en caso dado, por alquilo con 1 a 2 átomos de carbono o por alcoxi con 1 a 2 átomos de carbono o

significa fenilo o bencilo, substituidos respectivamente, en caso dado, de una a dos veces por flúor, por cloro, por bromo, por ciano, por nitro, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por metoxi, por triflúormetilo o por triflúormetoxi.

<u>de forma especialmente preferente</u>,

R^3 significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono substituido, en caso dado, de una a

tres veces, por flúor o por cloro o significa fenilo o bencilo monosubstituidos respectivamente, en caso dado, por flúor, por cloro, por bromo, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, por triflúormetilo, por triflúormetoxi, por ciano o por nitro,

de forma especialmente preferente,

R^4 y R^5 significan, independientemente entre sí, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, alquilamino con 1 a 6 átomos de carbono, di-(alquilo con 1 a 6 átomos de carbono)amino, alquiltio con 1 a 6 átomos de carbono o alqueniltio con 3 a 4 átomos de carbono, substituidos respectivamente, en caso dado, de una a tres veces por flúor o por cloro, o significan fenilo, fenoxi o feniltio substituidos respectivamente, en caso dado, de una a dos veces por flúor, por cloro, por bromo, por nitro, por ciano, por alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono, por triflúormetoxi, por alquiltio con 1 a 3 átomos de carbono, por alquilo con 1 a 3 átomos de carbono o por flúormetilo,

de forma especialmente preferente,

R^6 y R^7 significan, independientemente entre sí, hidrógeno, significan alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, alquenilo con 3 a 6 átomos de carbono o alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono-alquilo con 2 a 6 átomos de carbono, substituidos respectivamente, en caso dado, de una a tres veces por flúor o por cloro, significan fenilo substituido, en caso dado, de una a dos veces por flúor, por cloro, por bromo, por triflúormetilo, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o conjuntamente significan un resto alquileno con 5 a 6 átomos de carbono substituido, en caso dado, de una a dos veces por metilo, en el que está reemplazado, en caso dado, un grupo metileno por oxígeno,

de forma especialmente preferente,

R^{13} significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alquenilo con 3 a 4 átomos de carbono, alquinilo con 3 a 4 átomos de carbono o alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 2 a 3 átomos de carbono o cicloalquilo con 3 a 4 átomos de carbono, en el que está reemplazado un grupo metileno por oxígeno,

de forma especialmente preferente,

A significa hidrógeno, significa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alquenilo con 2 a 6 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono o alquiltio con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, substituidos respectivamente, en caso dado, de una a tres veces por flúor o por cloro o significa cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono substituido, en caso dado, de una a dos veces por flúor, por cloro, por alquilo con 1 a 2 átomos de carbono o por alcoxi con 1 a 2 átomos de carbono,

de forma especialmente preferente,

B significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 2 átomos de carbono,

de forma especialmente preferente,

D significa hidrógeno o

de forma especialmente preferente,

D significa, también, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alquenilo con 3 a 6 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 2 a 3 átomos de carbono o alquiltio con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 2 a 3 átomos de carbono, substituidos respectivamente, en caso dado, de una a tres veces por flúor o por cloro, significa cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono substituido, en caso dado, de una a dos veces por flúor, por cloro, por alquilo con 1 a 2 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 2 átomos de carbono o por triflúormetilo, con la

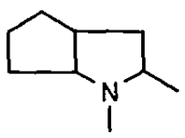
condición de que entonces

A significa únicamente hidrógeno o alquilo con 1 a 3 átomos de carbono,

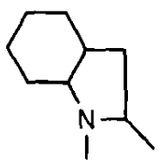
de forma especialmente preferente,

A y D significan conjuntamente un grupo alcanodiilo con 3 a 5 átomos de carbono, en el que está reemplazado, en caso dado, un grupo metileno por oxígeno o por azufre y que está substituido, en caso dado, de una a dos veces, por alquilo con 1 a 2 átomos de carbono o por alcoxi con 1 a 2 átomos de carbono,

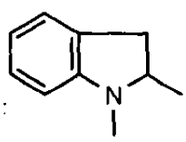
o A y D significan junto con los átomos, con los que están enlazados, uno de los grupos AD-1 hasta AD-10



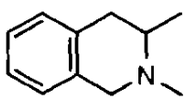
AD-1



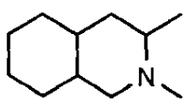
AD-2



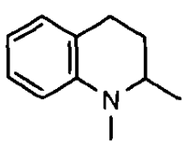
AD-3



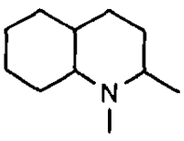
AD-4



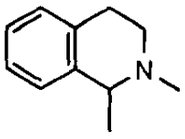
AD-5



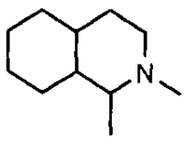
AD-6



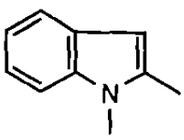
AD-7



AD-8



AD-9



AD-10

En las definiciones de los restos citadas como especialmente preferentes, halógeno significa flúor, cloro y bromo, especialmente significa flúor y cloro.

De forma muy especialmente preferente,

X significa cloro o bromo,

de forma muy especialmente preferente,

Y significa metilo,

de forma muy especialmente preferente,

Z significa etilo,

y cuando

de forma muy especialmente preferente,

G significa hidrógeno (a), entonces

de forma muy especialmente preferente,

A significa hidrógeno, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, terc.-butilo, triflúormetilo, ciclopropilo, ciclopentilo o ciclohexilo,

de forma especialmente preferente

B significa hidrógeno, metilo o etilo,

de forma muy especialmente preferente,

D significa hidrógeno,

de forma muy especialmente preferente,

D significa, también, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec.-butilo, iso-butilo, ciclopropilo, ciclopentilo o ciclohexilo, con la condición de que entonces

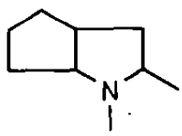
A significa únicamente hidrógeno, metilo o etilo,

de forma muy especialmente preferente,

A y D significan conjuntamente un grupo alcanodiilo con 3 a 4 átomos de carbono, en el que está reemplazado respectivamente, en caso dado, un grupo metileno por

oxígeno o por azufre y que está substituido, en caso dado, de una a dos veces por metilo, o

A y D significan junto con los átomos, con los que están enlazados, el grupo siguiente:

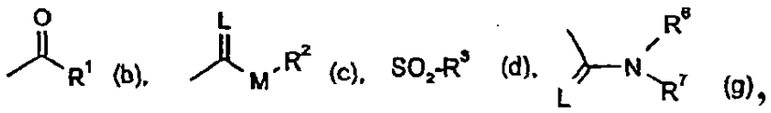


AD-1

y cuando

de forma muy especialmente preferente,

G significa uno de los grupos



en los que

L significa oxígeno y

M significa oxígeno o azufre,

entonces

de forma muy especialmente preferente,

R^1 significa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alquenilo con 2 a 6 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 2 átomos de carbono-alquilo con 1 a 2 átomos de carbono, alquiltio con 1 a 2 átomos de carbono-alquilo con 1 a 2 átomos de carbono, poli-alcoxi con 1 a 2 átomos de carbono-alquilo con 1 a 2 átomos de carbono, substituidos respectivamente, en caso dado, de una a tres veces, por flúor o por cloro o significa ciclopropilo, ciclopentilo o ciclohexilo monosubstituidos respectivamente, en caso dado, por flúor, por cloro, por metilo, por etilo o por metoxi,

significa fenilo monosubstituido, en caso dado, por flúor, por cloro, por bromo, por ciano, por nitro, por metilo, por etilo, por n-propilo, por i-propilo, por metoxi, por etoxi, por metiltio, por etiltio, por metilsulfinilo, por etilsulfinilo, por metilsulfonilo, por etilsulfonilo, por triflúormetilo o por triflúormetoxi,

significa furanilo, tienilo o piridilo, monosubstituidos respectivamente, en caso dado, por cloro, por bromo o por metilo,

de forma muy especialmente preferente,

R^2 significa alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alquenilo con 2 a 6 átomos de carbono o alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono-alquilo con 2 a 3 átomos de carbono, ciclopentilo o ciclohexilo,

o significa fenilo o bencilo, monosubstituidos respectivamente, en caso dado, por flúor, por cloro, por bromo, por ciano, por nitro, por metilo, por metoxi, por triflúormetilo o por triflúormetoxi,

de forma muy especialmente preferente,

R^3 significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, substituido en caso dado de una a tres veces por flúor o por cloro o significa fenilo o bencilo, monosubstituidos en caso dado, por flúor, por cloro, por bromo, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, por triflúormetilo, por triflúormetoxi, por ciano o por nitro,

de forma muy especialmente preferente,

R^6 significa hidrógeno, significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono o alilo, significa fenilo, monosubstituido en caso dado, por flúor, por cloro, por bromo, por metilo, por metoxi o por triflúormetilo,

de forma muy especialmente preferente,

R^7 significa metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo o alilo,

de forma muy especialmente preferente,

R^6 y R^7 significan conjuntamente un resto alquileno con 5 a 6 átomos de carbono, en el que está reemplazado, en caso dado, un grupo metileno por oxígeno,

de forma muy especialmente preferente,

A significa hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, terc.-butilo, triflúormetilo, ciclopropilo, ciclopentilo o ciclohexilo,

de forma muy especialmente preferente,

B significa hidrógeno, metilo o etilo,

de forma muy especialmente preferente,

D significa hidrógeno,

de forma muy especialmente preferente,

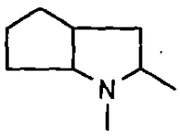
D significa, también, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec.-butilo, iso-butilo, ciclopropilo, ciclopentilo o ciclohexilo, con la condición de que entonces

A significa únicamente hidrógeno, metilo o etilo,

de forma muy especialmente preferente,

A y D significan conjuntamente un grupo alcanodiilo con 3 a 4 átomos de carbono, en el que está reemplazado, en caso dado, un grupo metileno por oxígeno o por azufre y que está substituido, en caso dado, de una a dos veces por metilo o

A y D junto con los átomos, con los que están enlazados, significan el grupo siguiente:



AD-1

En particular,

X significa bromo,

en particular,

Y significa metilo,

en particular,

Z significa etilo,

y cuando

en particular,

G significa hidrógeno (a), entonces

en particular,

A significa hidrógeno, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, terc.-butilo o ciclopropilo,

en particular,

B significa hidrógeno, metilo o etilo,

en particular,

D significa hidrógeno,

en particular,

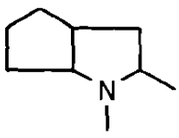
D significa, también, metilo, etilo o ciclopropilo, con la condición de que entonces

A significa únicamente hidrógeno, metilo o etilo,

en particular,

A y D significan conjuntamente un grupo alcanodiilo con 3 a 4 átomos de carbono,

o A y D junto con los átomos, con los que están enlazados, significan el grupo siguiente:

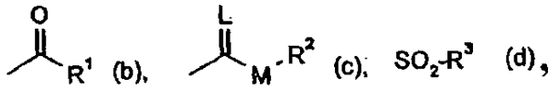


AD-1

y cuando

en particular,

G significa uno de los grupos

 (b), (c), SO_2-R^3 (d),

en los que

L significa oxígeno y

M significa oxígeno,

entonces

en particular,

R^1 significa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono o alcoxi con 1 a 2 átomos de carbono-alquilo con 1 a 2 átomos de carbono, substituidos respectivamente, en caso dado, de una a tres veces, por flúor o por cloro,

en particular,

R^2 significa alquilo con 1 a 8 átomos de carbono,

en particular,

R^3 significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

en particular,

A significa hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, terc.-butilo o ciclopropilo,

en particular,

B significa hidrógeno, metilo o etilo,

en particular,

D significa hidrógeno,

en particular,

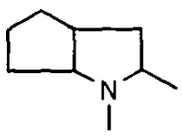
D significa, también, metilo, etilo o ciclopropilo, con la condición de que entonces

A significa únicamente hidrógeno, metilo o etilo,

en particular,

A y D significan conjuntamente un grupo alcanodiilo con 3 a 4 átomos de carbono o

A y D significan junto con los átomos, con los que están enlazados, el grupo siguiente



AD-1

Las definiciones de los restos o bien las explicaciones citadas anteriormente de manera general o indicadas en los intervalos preferentes, pueden combinarse arbitrariamente entre sí, es decir incluso entre los intervalos y los intervalos preferentes correspondientes. Éstas son válidas para los productos finales así como, de manera correspondiente, para los productos de partida y para los productos intermedios.

Según la invención, son preferentes los compuestos de la fórmula (I), en los que se presenta una combinación de los significados indicados anteriormente como preferentes (preferentemente).

Según la invención, son especialmente preferentes los compuestos de la fórmula (I), en los que se presente una combinación de los significados indicados anteriormente como especialmente preferentes.

Según la invención, son muy especialmente preferentes los compuestos de la fórmula (I), en los que se presente una combinación de los significados indicados anteriormente como muy especialmente preferentes.

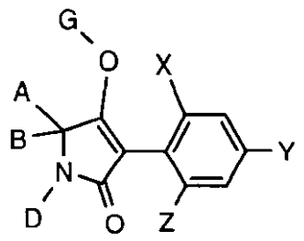
Según la invención, deben ser considerados en particular los compuestos de la fórmula (I), en los que se presente una combinación de los significados indicados anteriormente en particular.

Los restos hidrocarbonados saturados o insaturados tales como alquilo, alcanodiilo o alquenilo pueden ser, incluso en combinación con heteroátomos, tal como por ejemplo en alcoxi, en tanto en cuanto sea posible, respectivamente de cadena lineal o de cadena ramificada.

Los restos, substituidos en caso dado, pueden estar monosubstituidos o polisubstituidos, pudiendo ser iguales o diferentes los substituyentes en el caso de las polisubstituciones.

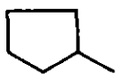
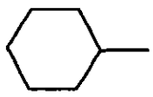
En particular pueden citarse, además de los compuestos indicados en los ejemplos de obtención, los siguientes compuestos de la fórmula (I-a):

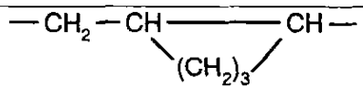
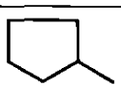
Tabla 1

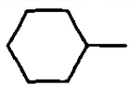
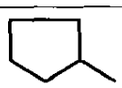
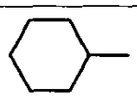


X = Br; Y = CH_3; Z = C_2H_5; G = H

A	**B**	**D**
CH_3	H	H
C_2H_5	H	H
C_3H_7	H	H
i-C_3H_7	H	H
C_4H_9	H	H
i-C_4H_9	H	H
s-C_4H_9	H	H
t-C_4H_9	H	H
C_2H_5	CH_3	H
C_3H_7	CH_3	H
i-C_3H_7	CH_3	H
C_4H_9	CH_3	H
i-C_4H_9	CH_3	H
s-C_4H_9	CH_3	H

t-C_4H_9	CH_3	H
C_2H_5	C_2H_5	H
	CH_3	H
	CH_3	H
	CH_3	H

A	**D**	**B**
$-(CH_2)_3-$		H
$-(CH_2)_4-$		H
$-CH_2-CHCH_3-CH_2-$		H
$-CH_2-CH_2-CHCH_3-$		H
$-CH_2-CHCH_3-CHCH_3-$		H
$-CH_2-S-(CH_2)_2-$		H
		H
H	CH_3	H
H	C_2H_5	H
H	C_3H_7	H
H	i-C_3H_7	H
H		H
H		H

A	D	B
H		H
CH_3	CH_3	H
CH_3	C_2H_5	H
CH_3	C_3H_7	H
CH_3	i-C_3H_7	H
CH_3		H
CH_3		H
CH_3		H
C_2H_5	CH_3	H
C_2H_5	C_2H_5	H

A, B, D, X, Y y Z como se han indicado en la tabla 1,

Tabla 2 G = CH_3-CO

Tabla 3 G = C_2H_5-CO

Tabla 4 G = C_3H_7-CO

Tabla 5 G = i-C_3H_7-CO

Tabla 6 G = C_4H_9-CO

Tabla 7 G = i-C_4H_9-CO

Tabla 8 G = s-C_4H_9-CO

Tabla 9 G = t-C_4H_9-CO

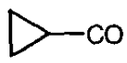
Tabla 10 G = 

Tabla 11 G = H_3C-O-CH_2-CO

Tabla 12 G = H_5C_2-O-CH_2-CO

Tabla 13 G = H_3C-S-CH_2-CO

Tabla 14 G = H_5C_2-S-CH_2-CO

Tabla 15 G = CH_3-O-CO

Tabla 16 G = C_2H_5-O-CO

Tabla 17 G = C_3H_7-O-CO

Tabla 18 G = i-C_3H_7-O-CO

Tabla 19 G = C_4H_9-O-CO

Tabla 20 G = i-C_4H_9-O-CO

Tabla 21 G = s-C_4H_9-O-CO

Tabla 22 G = t-C_4H_9-O-CO

Tabla 23 G = t-C_4H_9-CH_2-O-CO

Tabla 24 G = C_6H_5-CH_2-O-CO

Tabla 25 G = C_6H_5-O-CO

Tabla 26 G = CH_3-S-CO

Tabla 27 G = C_2H_5-S-CO

Tabla 28 G = C_3H_7-S-CO

Tabla 29 G = i-C_3H_7-S-CO

Tabla 30 G = C_4H_9-S-CO

Tabla 31 G = i-C_4H_9-S-CO

Tabla 32 G = s-C_4H_9-S-CO

Tabla 33 G = t-C_4H_9-S-CO

Tabla 34 G = t-C_4H_9-CH_2-S-CO

Tabla 35 G = C_6H_5-CH_2-S-CO

Tabla 36: A, B y D como se han indicado en la tabla 1

X = Cl; Y = CH_3; Z = C_2H_5; G = H

A, B y D como se han indicado en la tabla 1 y X, Y y Z como se han indicado en la tabla 36

Tabla 37 G = CH_3-CO

Tabla 38 G = C_2H_5-CO

Tabla 39 G = C_3H_7-CO

Tabla 40 G = i-C_3H_7-CO

Tabla 41 G = C_4H_9-CO

Tabla 42 G = i-C_4H_9-CO

Tabla 43 G = s-C_4H_9-CO

Tabla 44 G = t-C_4H_9-CO

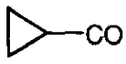
Tabla 45 G = 

Tabla 46 G = H_3C-O-CH_2-CO

Tabla 47 G = H_5C_2-O-CH_2-CO

Tabla 48 G = H_3C-S-CH_2-CO

Tabla 49 G = H_5C_2-S-CH_2-CO

Tabla 50 G = CH_3-O-CO

Tabla 51 G = C_2H_5-O-CO

Tabla 52 G = C_3H_7-O-CO

Tabla 53 G = i-C_3H_7-O-CO

Tabla 54 G = C_4H_9-O-CO

Tabla 55 G = i-C_4H_9-O-CO

Tabla 56 G = s-C_4H_9-O-CO

Tabla 57 G = t-C_4H_9-O-CO

Tabla 58 G = t-C_4H_9-CH_2-O-CO

Tabla 59 G = C_6H_5-CH_2-O-CO

Tabla 60 G = C_6H_5-O-CO

Tabla 61 G = CH_3-S-CO

Tabla 62 G = C_2H_5-S-CO

Tabla 63 G = C_3H_7-S-CO

Tabla 64 G = i-C_3H_7-S-CO

Tabla 65 G = C_4H_9-S-CO

Tabla 66 G = i-C_4H_9-S-CO

Tabla 67 G = s-C_4H_9-S-CO

Tabla 68 G = t-C_4H_9-S-CO

Tabla 69 G = t-C_4H_9-CH_2-S-CO

Tabla 70 G = C_6H_5-CH_2-S-CO

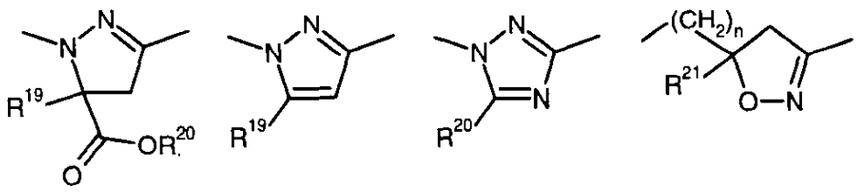
Los significados preferentes de los grupos indicados anteriormente en relación con los compuestos mejoradores de la compatibilidad con las plantas de cultivo ("herbicidas-protectores") de las fórmulas (IIa), (IIb), (IIc), (IId) y (IIe) se definen a continuación.

Preferentemente,

m significa los números 0, 1, 2, 3 o 4,

preferentemente,

A^1 significa uno de los agrupamientos heterocíclicos, divalentes, esquematizados a continuación



Preferentemente,

n significa los números 0, 1, 2, 3 o 4,

preferentemente,

A^2 significa metileno o etileno, substituidos respectivamente, en caso dado, por metilo, por etilo, por metoxicarbonilo o por etoxi-carbonilo,

preferentemente,

R^{14} significa hidroxi, mercapto, amino, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, n-, i-, s- o t-butoxi, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, n-, i-, s- o t-butiltio, metilamino, etilamino, n- o i-propilamino, n-, i-, s- o t-butilamino, dimetilamino o dietilamino,

preferentemente,

R^{15} significa hidroxi, mercapto, amino, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, n-, i-, s- o t-butoxi, 1-metilhexiloxi, aliloxi, 1-aliloximetil-etoxi, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, n-, i-, s- o t-butiltio, metilamino, etilamino, n- o i-propilamino, n-, i-, s- o t-butilamino, dimetilamino o dietilamino,

preferentemente,

R^{16} significa metilo, etilo, n- o i-propilo, substituidos respectivamente, en caso dado, por flúor, por cloro y/o por bromo,

preferentemente,

R^{17} significa hidrógeno, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, propenilo,

butenilo, propinilo o butinilo, metoximetilo, etoximetilo, metoxietilo, etoxietilo, dioxolanilmetilo, furilo, furilmetilo, tienilo, tiazolilo, piperidinilo, substituidos respectivamente, en caso dado, por flúor y/o por cloro, o significa fenilo substituido, por flúor, por cloro, por metilo, por etilo, por n- o i-propilo, por n-, i-, s- o t-butilo,

preferentemente,

R^{18} significa hidrógeno, significa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, propenilo, butenilo, propinilo o butinilo, metoximetilo, etoximetilo, metoxietilo, etoxietilo, dioxolanilmetilo, furilo, furilmetilo, tienilo, tiazolilo, piperidinilo, substituidos respectivamente, en caso dado, por flúor y/o por cloro, o significa fenilo substituido, en caso dado, por flúor, por cloro, por metilo, por etilo, por n- o i-propilo, por n-, i-, s- o t-butilo, o junto con R^{17} significa uno de los restos $-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ y $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$, que están substituidos, en caso dado, por metilo, por etilo, por furilo, por fenilo, por un anillo bencénico sobreanillado o por dos substituyentes que forman, junto con el átomo de carbono, con el que están enlazados, un carbociclo con 5 o 6 miembros,

preferentemente,

R^{19} significa hidrógeno, ciano, flúor, cloro, bromo, o significa metilo, etilo, n- o i-propilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo o fenilo, substituidos respectivamente, en caso dado, por flúor, por cloro y/o por bromo,

preferentemente,

R^{20} significa hidrógeno, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, substituidos respectivamente, en caso dado por hidroxi, por ciano, por flúor, por cloro, por metoxi, por etoxi, por n- o i-propoxi,

preferentemente,

R^{21} significa hidrógeno, ciano, flúor, cloro, bromo, o significa metilo, etilo, n- o i-

propilo, n-, i-, i- o t-butilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo o fenilo, substituidos respectivamente, en caso dado por flúor, por cloro y/o por bromo,

preferentemente,

X^1 significa nitro, ciano, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, diflúormetilo, diclorometilo, triflúormetilo, triclorometilo, clorodiflúormetilo, flúordiclorometilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, diflúormetoxi o triflúormetoxi,

preferentemente,

X^2 significa hidrógeno, nitro, ciano, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, diflúormetilo, diclorometilo, triflúormetilo, triclorometilo, clorodiflúormetilo, flúordiclorometilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, diflúormetoxi o triflúormetoxi,

preferentemente,

X^3 significa hidrógeno, nitro, ciano, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, diflúormetilo, diclorometilo, triflúormetilo, triclorometilo, clorodiflúormetilo, flúordiclorometilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, diflúormetoxi o triflúormetoxi,

preferentemente,

t significa un número 0, 1, 2, 3 o 4,

preferentemente,

v significa un número 0, 1, 2 o 3,

preferentemente,

R^{22} significa hidrógeno, metilo, etilo, n- o i-propilo,

preferentemente,

R^{23} significa hidrógeno, metilo, etilo, n- o i-propilo,

preferentemente,

R^{24} significa hidrógeno, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, n-, i-, s- o t-butoxi, metiltio, etiltio, n- o i-propiltio, n-, i-, s- o t-butiltio, metilamino, etilamino, n- o i-propilamino, n-, i-, s- o t-butilamino, dimetilamino o dietilamino, substituidos respectivamente, en caso dado, por ciano, por flúor, por cloro, por metoxi, por etoxi, por n- o i-propoxi, o significa ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclopropiloxi, ciclobutiloxi, ciclopentiloxi, ciclohexiloxi, ciclopropiltio, ciclobutiltio, ciclopentiltio, ciclohexiltio, ciclopropilamino, ciclobutilamino, ciclopentilamino o ciclohexilamino, substituidos respectivamente, en caso dado, por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metilo, por etilo, por n- o i-propilo,

preferentemente,

R^{25} significa hidrógeno, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, o s-butilo, substituidos respectivamente, en caso dado, por ciano, por hidroxi, por flúor, por cloro, por metoxi, por etoxi, por n- o i-propoxi, significa propenilo, butenilo, propinilo o butinilo, substituidos respectivamente, en caso dado, por ciano, por flúor, por cloro o por bromo, o significa ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo, substituidos respectivamente, en caso dado, por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metilo, por etilo, por n- o i-propilo,

preferentemente,

R^{26} significa hidrógeno, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i- o s-butilo substituidos respectivamente, en caso dado, por ciano, por hidroxi, por flúor, por cloro, por metoxi, por etoxi, por n- o i-propoxi, significa propenilo, butenilo, propinilo o butinilo, substituidos respectivamente, en caso dado, por ciano, por flúor, por cloro o por bromo, significa ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo, substituidos respectivamente, en caso dado, por ciano, por flúor, por cloro, por

bromo, por metilo, por etilo, por n- o i-propilo o significa fenilo substituido, en caso dado, por nitro, por ciano, por flúor, por cloro, por bromo, por metilo, por etilo, por n- o i-propilo, por n-, i-, s- o t-butilo, por triflúormetilo, por metoxi, por etoxi, por n- o i-propoxi, por diflúormetoxi o por triflúormetoxi, o junto con R^{25} significa butano-1,4-diilo (trimetileno), pentano-1,5-diilo, 1-oxa-butano-1,4-diilo o 3-oxa-pentano-1,5-diilo, substituidos respectivamente, en caso dado, por metilo o por etilo,

preferentemente,

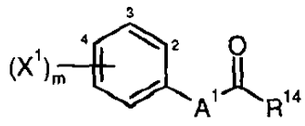
X^4 significa nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, formilo, sulfamoilo, hidroxi, amino, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, triflúormetilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, diflúormetoxi o triflúormetoxi,

preferentemente,

X^5 significa nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, formilo, sulfamoilo, hidroxi, amino, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, triflúormetilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, diflúormetoxi o triflúormetoxi.

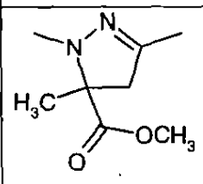
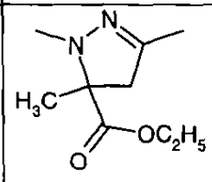
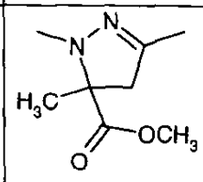
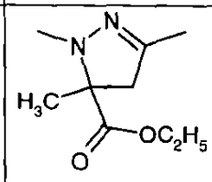
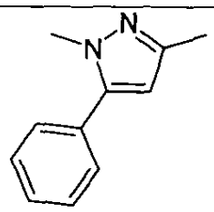
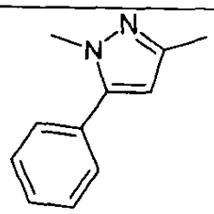
En la tabla 2, siguiente, se han dado ejemplos de compuestos muy especialmente preferentes a modo de protectores contra los herbicidas, según la invención, de la fórmula (IIa).

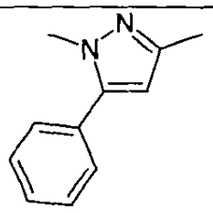
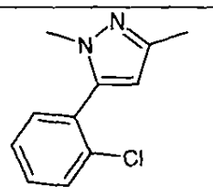
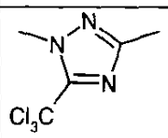
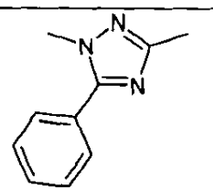
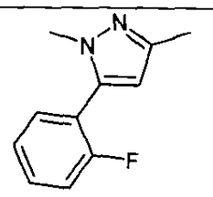
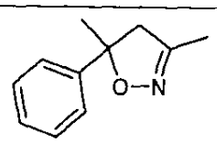
Tabla 2: Ejemplos de compuestos de la fórmula (IIa)

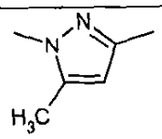
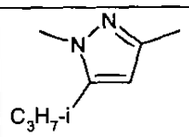
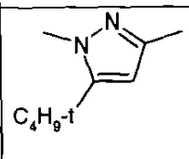
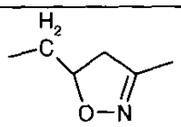
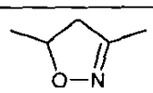
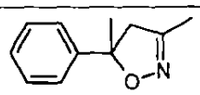


(IIa)

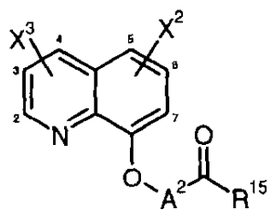
Ejemplo Nr.	(Posiciones) $(X^1)_m$	A^1	R^{14}

Ejemplo Nr.	**(Posiciones) $(X^1)_m$**	**A^1**	**R^{14}**
IIa-1	(2) Cl, (4) Cl		OCH_3
IIa-2	(2) Cl, (4) Cl		OCH_3
IIa-3	(2) Cl, (4) Cl		OC_2H_5
IIa-4	(2) Cl, (4) Cl		OC_2H_5
IIa-5	(2) Cl		OCH_3
IIa-6	(2) Cl, (4) Cl		OCH_3

Ejemplo Nr.	**(Posiciones) $(X^1)_m$**	**A^1**	**R^{14}**
IIa-7	(2) F		OCH_3
IIa-8	(2) F		OCH_3
IIa-9	(2) Cl, (4) Cl		OC_2H_5
IIa-10	(2) Cl, (4) CF_3		OCH_3
IIa-11	(2) Cl		OCH_3
IIa-12	-		OC_2H_5

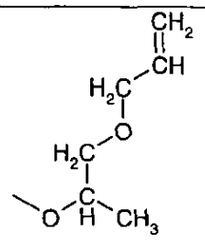
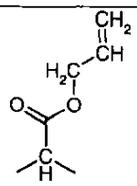
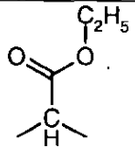
Ejemplo Nr.	**(Posiciones) $(X^1)_m$**	**A^1**	**R^{14}**
IIa-13	(2) Cl, (4) Cl		OC_2H_5
IIa-14	(2) Cl, (4) Cl		OC_2H_5
IIa-15	(2) Cl, (4) Cl		OC_2H_5
IIa-16	(2) Cl, (4) Cl		OC_2H_5
IIa-17	(2) Cl, (4) Cl		OC_2H_5
IIa-18	-		OH

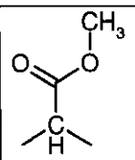
En la tabla 3, siguiente, se han dado ejemplos de compuestos muy especialmente preferentes a modo de protectores contra los herbicidas, según la invención, de la fórmula (IIb).



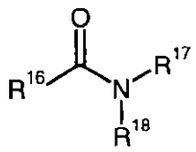
(IIb)

Tabla 3: Ejemplos de compuestos de la fórmula (IIb)

Ejemplo Nr.	**(Posición) X^2**	**(Posición) X^3**	**A^2**	**R^{15}**
IIb-1	(5) Cl	-	CH_2	OH
IIb-2	(5) Cl	-	CH_2	OCH_3
IIb-3	(5) Cl	-	CH_2	OC_2H_5
IIb-4	(5) Cl	-	CH_2	OC_3H_7-n
IIb-5	(5) Cl	-	CH_2	OC_3H_7-i
IIb-6	(5) Cl	-	CH_2	OC_4H_9-n
IIb-7	(5) Cl	-	CH_2	$OCH(CH_3)C_5H_{11}$-n
IIb-8	(5) Cl	(2) F	CH_2	OH
IIb-9	(5) Cl	(2) Cl	CH_2	OH
IIb-10	(5) Cl	-	CH_2	$OCH_2CH=CH_2$
IIb-11	(5) Cl	-	CH_2	OC_4H_9-i
IIb-12	(5) Cl	-	CH_2	
IIb-13	(5) Cl	-		$OCH_2CH=CH_2$
IIb-14	(5) Cl	-		OC_2H_5

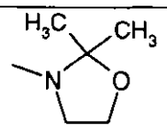
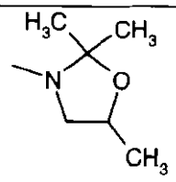
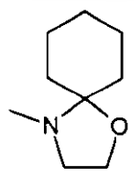
Ejemplo Nr.	(Posición) X^2	(Posición) X^3	A^2	R^{15}
IIb-15	(5) Cl	-		OCH_3

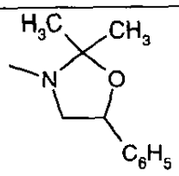
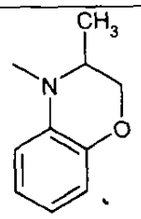
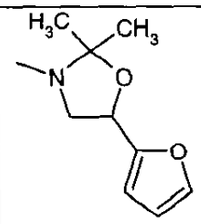
En la tabla 4, siguiente, se han dado ejemplos de compuestos muy especialmente preferentes a modo de protectores contra los herbicidas, según la invención, de la fórmula (IIc).



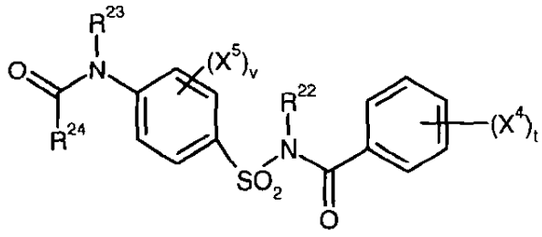
(IIc)

Tabla 4: Ejemplos de compuestos de la fórmula (IIc)

Ejemplo Nr.	R^{16}	$N(R^{17},R^{18})$
IIc-1	$CHCl_2$	$N(CH_2CH=CH_2)_2$
IIc-2	$CHCl_2$	
IIc-3	$CHCl_2$	
IIc-4	$CHCl_2$	

Ejemplo Nr.	R^{16}	$N(R^{17},R^{18})$
IIc-5	$CHCl_2$	
IIc-6	$CHCl_2$	
IIc-7	$CHCl_2$	

En la tabla 5, siguiente, se han dado ejemplos de compuestos muy especialmente preferentes a modo de protectores contra los herbicidas, según la invención, de la fórmula (IId).

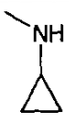


(IId)

Tabla 5: Ejemplos de compuestos de la fórmula (IId)

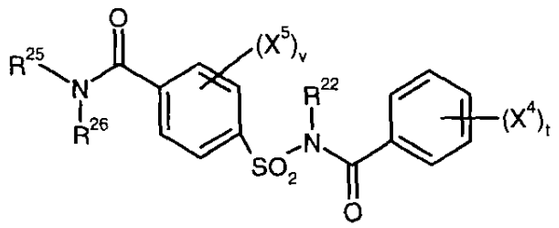
Ejemplo Nr.	R^{22}	R^{23}	R^{24}	(Posiciones) $(X^4)_t$	(Posiciones) $(X^5)_v$

Ejemplo Nr.	R^{22}	R^{23}	R^{24}	(Posiciones) $(X^4)_t$	(Posiciones) $(X^5)_v$
IId-1	H	H	CH_3	(2) OCH_3	-
IId-2	H	H	C_2H_5	(2) OCH_3	-
IId-3	H	H	C_3H_7-n	(2) OCH_3	-
IId-4	H	H	C_3H_7-i	(2) OCH_3	-
IId-5	H	H		(2) OCH_3	-
IId-6	H	H	CH_3	(2) OCH_3 (5) CH_3	-
IId-7	H	H	C_2H_5	(2) OCH_3 (5) CH_3	-
IId-8	H	H	C_3H_7-n	(2) OCH_3 (5) CH_3	-
IId-9	H	H	C_3H_7-i	(2) OCH_3 (5) CH_3	-
IId-10	H	H		(2) OCH_3 (5) CH_3	-
IId-11	H	H	OCH_3	(2) OCH_3 (5) CH_3	-
IId-12	H	H	OC_2H_5	(2) OCH_3 (5) CH_3	-
IId-13	H	H	OC_3H_7-i	(2) OCH_3 (5) CH_3	-

Ejemplo Nr.	**R^{22}**	**R^{23}**	**R^{24}**	**(Posiciones) $(X^4)_t$**	**(Posiciones) $(X^5)_v$**
IId-14	H	H	SCH_3	(2) OCH_3 (5) CH_3	-
IId-15	H	H	SC_2H_5	(2) OCH_3 (5) CH_3	-
IId-16	H	H	SC_3H_7-i	(2) OCH_3 (5) CH_3	-
IId-17	H	H	$NHCH_3$	(2) OCH_3 (5) CH_3	-
IId-18	H	H	NHC_2H_5	(2) OCH_3 (5) CH_3	-
IId-19	H	H	NHC_3H_7-i	(2) OCH_3 (5) CH_3	-
IId-20	H	H		(2) OCH_3 (5) CH_3	-
IId-21	H	H	$NHCH_3$	(2) OCH_3	-
IId-22	H	H	NHC_3H_7-i	(2) OCH_3	-
IId-23	H	H	$N(CH_3)_2$	(2) OCH_3	-
IId-24	H	H	$N(CH_3)_2$	(3) CH_3 (4) CH_3	-
IId-25	H	H	CH_2-O-CH_3	(2) OCH_3	-

En la tabla 6, siguiente, se han dado ejemplos de compuestos muy especialmente preferentes a modo de protectores contra los herbicidas, según la invención, de la

fórmula (IIe).



(IIe)

Tabla 6: Ejemplos de compuestos de la fórmula (IIe)

Ejemplo Nr.	**R^{22}**	**R^{25}**	**R^{26}**	**(Posiciones) $(X^4)_t$**	**(Posiciones) $(X^5)_v$**
IIe-1	H	H	CH_3	(2) OCH_3	-
IIe-2	H	H	C_2H_5	(2) OCH_3	-
IIe-3	H	H	C_3H_7-n	(2) OCH_3	-
IIe-4	H	H	C_3H_7-i	(2) OCH_3	-
IIe-5	H	H		(2) OCH_3	-
IIe-6	H	CH_3	CH_3	(2) OCH_3	-
IIe-7	H	H	CH_3	(2) OCH_3 (5) CH_3	-
IIe-8	H	H	C_2H_5	(2) OCH_3 (5) CH_3	-
IIe-9	H	H	C_3H_7-n	(2) OCH_3 (5) CH_3	-
IIe-10	H	H	C_3H_7-i	(2) OCH_3 (5) CH_3	-

Ejemplo Nr.	R^{22}	R^{25}	R^{26}	(Posiciones) $(X^4)_t$	(Posiciones) $(X^5)_v$
IIe-11	H	H		(2) OCH_3 (5) CH_3	-
IIe-12	H	CH_3	CH_3	(2) OCH_3 (5) CH_3	-

Como compuestos mejoradores de la compatibilidad con las plantas de cultivo [componente (b')] son los más preferentes, Cloquintocet-mexilo, Fenchlorazol-etilo, Isoxadifen-etilo, Mefenpyr-dietilo, Furilazole, Fenclorim, Cumyluron, Dymron, Dimepiperate y los compuestos IIe-5 y IIe-11, debiéndose señalar especialmente Cloquintocet-mexilo y Mefenpyr-dietilo.

En la tabla 7 siguiente se han dado ejemplos de combinaciones herbicidas, selectivas, según la invención, constituidas, respectivamente, por un producto activo de la fórmula (I) y, respectivamente, por uno de los protectores anteriormente definidos.

Tabla 7: Ejemplos de combinaciones según la invención

Producto activo de la fórmula (I)	Protector
I-a	Cloquintocet-mexilo
I-a	Fenchlorazole-etilo
I-a	Isoxadifen-etilo
I-a	Mefenpyr-dietilo
I-a	Furilazole
I-a	Fenclorim
I-a	Cumyluron
I-a	Daimuron /Dymron

Producto activo de la fórmula (I)	Protector
I-a	Dimepiperate
I-a	IIe-11
I-a	IIe-5
I-b	Cloquintocet-mexilo
I-b	Fenchlorazole-etilo
I-b	Isoxadifen-etilo
I-b	Mefenpyr-dietilo
I-b	Furilazole
I-b	Fenclorim
I-b	Cumyluron
I-b	Daimuron /Dymron
I-b	Dimepiperate
I-b	IIe-11
I-b	IIe-5
I-c	Cloquintocet-mexilo
I-c	Fenchlorazole-etilo
I-c	Isoxadifen-etilo
I-c	Mefenpyr-dietilo
I-c	Furilazole
I-c	Fenclorim
I-c	Cumyluron
I-c	Daimuron /Dymron
I-c	Dimepiperate
I-c	IIe-5

Producto activo de la fórmula (I)	Protector
I-c	IIe-11
I-d	Cloquintocet-mexilo
I-d	Fenchlorazole-etilo
I-d	Isoxadifen-etilo
I-d	Mefenpyr-dietilo
I-d	Furilazole
I-d	Fenclorim
I-d	Cumyluron
I-d	Daimuron /Dymron
I-d	Dimepiperate
I-d	IIe-11
I-d	IIe-5
I-e	Cloquintocet-mexilo
I-e	Fenchlorazole-etilo
I-e	Isoxadifen-etilo
I-e	Mefenpyr-dietilo
I-e	Furilazole
I-e	Fenclorim
I-e	Cumyluron
I-e	Daimuron /Dymron
I-e	Dimepiperate
I-e	IIe-5
I-e	IIe-11
I-f	Cloquintocet-mexilo

Producto activo de la fórmula (I)	Protector
I-f	Fenchlorazole-etilo
I-f	Isoxadifen-etilo
I-f	Mefenpyr-dietilo
I-f	Furilazole
I-f	Fenclorim
I-f	Cumyluron
I-f	Daimuron /Dymron
I-f	Dimepiperate
I-f	IIe-5
I-f	IIe-11
I-g	Cloquintocet-mexilo
I-g	Fenchlorazole-etilo
I-g	Isoxadifen-etilo
I-g	Mefenpyr-dietilo
I-g	Furilazole
I-g	Fenclorim
I-g	Cumyluron
I-g	Daimuron /Dymron
I-g	Dimepiperate
I-g	IIe-5
I-g	IIe-11

Los compuestos, a ser empleados a modo de protectores, de la fórmula general (IIa) son conocidos y/o pueden prepararse según procedimientos en sí conocidos (véanse las publicaciones WO-A-91/07874, WO-A-95/07897).

Los compuestos, a ser empleados a modo de protectores, de la fórmula general (IIb) son conocidos y/o pueden prepararse según procedimientos en sí conocidos (véase la publicación EP-A-191 736).

Los compuestos, a ser empleados a modo de protectores, de la fórmula general (IIc) son conocidos y/o pueden prepararse según procedimientos en sí conocidos (véanse las publicaciones DE-A-2 218 097, DE-A-2 350 547).

Los compuestos, a ser empleados a modo de protectores, de la fórmula general (IId) son conocidos y/o pueden prepararse según procedimientos en sí conocidos (véanse las publicaciones DE-A-19 621 522 / US-A-6 235 680).

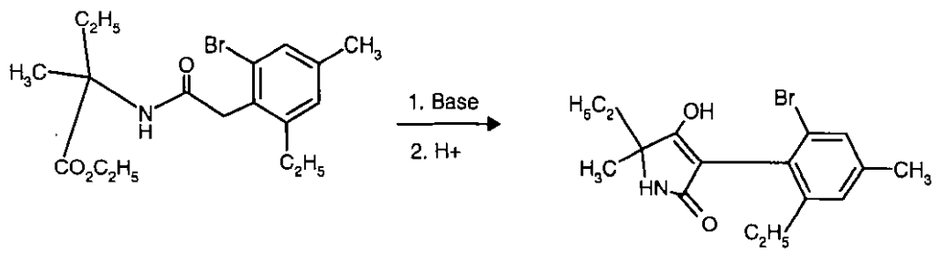
Los compuestos, a ser empleados a modo de protectores, de la fórmula general (IIe) son conocidos y/o pueden prepararse según procedimientos en sí conocidos (véanse las publicaciones WO-A-99/66 795 / US A 6 251 827).

Se ha encontrado ahora, sorprendentemente, que las combinaciones de productos activos, anteriormente definidas, constituidas por cetoenoles cíclicos substituidos de la fórmula general (I) y protectores (antídotos) constituidos por los componentes (b'), anteriormente indicados, presentan una actividad herbicida especialmente buena con una compatibilidad muy buena para las plantas de cultivo y que pueden emplearse diversos cultivos, especialmente en cereales (ante todo en trigo) así como también en soja, papas, maíz y arroz para la lucha selectiva contra las malas hierbas.

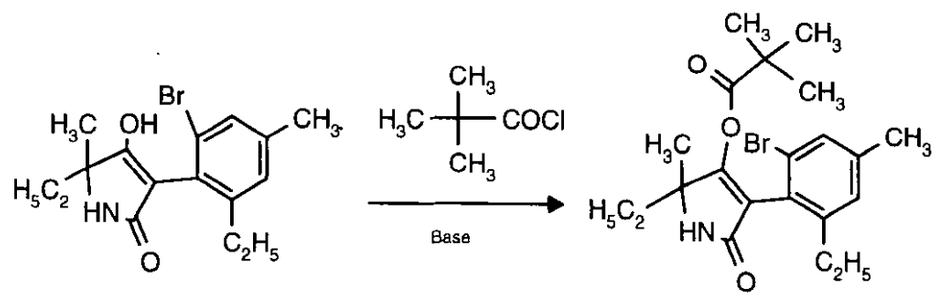
En este caso debe considerarse como sorprendente que entre una pluralidad de protectores o de antídotos conocidos, que son capaces de antagonizar el efecto dañino de un herbicida sobre las plantas de cultivo, precisamente los compuestos, anteriormente indicados, de los componentes (b') sean adecuados para eliminar casi por completo el efecto dañino de los cetoenoles cíclicos, substituidos, sobre las plantas de cultivo, sin que se perjudique en este caso de manera apreciable la actividad herbicida frente a las malas hierbas.

En este caso debe señalarse el efecto especialmente ventajoso de los componentes de la combinación preferentes y más preferentes entre los componentes (b'), especialmente en lo que se refiere a su inocuidad frente a las plantas de cereales, tales como por ejemplo trigo, cebada y centeno, así como también maíz y arroz, a modo de plantas de cultivo.

Si, por ejemplo, se emplea como producto de partida según el procedimiento (A) el N-[(2-bromo-4-metil-6-etil)-fenilacetil]-2-amino-2-metil-butirato de etilo, podrá representarse el desarrollo del procedimiento según la invención por medio del esquema de reacción siguiente:

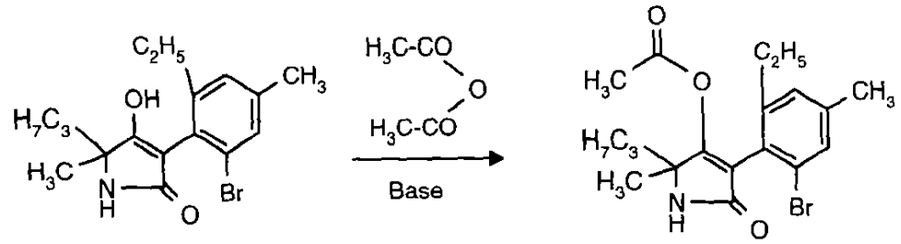


Si, por ejemplo, se emplean como productos de partida, según el procedimiento (Bα) la 3-[(2-bromo-4-metil-6-etil)-fenil]-5-etil-5-metil-pirrolidin-2,4-diona y el cloruro de pivaloilo, podrá representarse el desarrollo del procedimiento según la invención por medio del esquema de reacción siguiente:

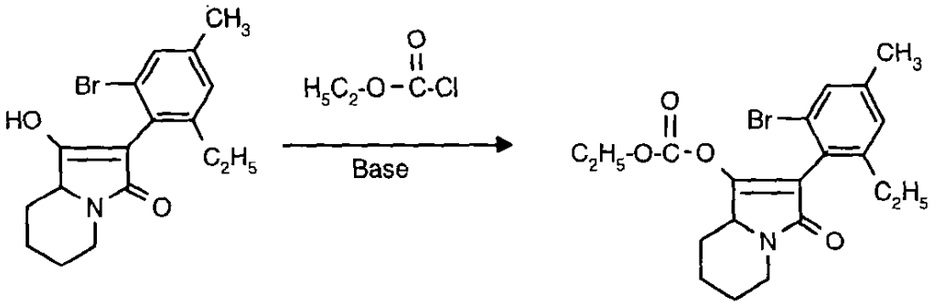


Si, por ejemplo, se emplean, como compuestos de partida según el procedimiento (B) (variante β) la 3-[(2-bromo-4-metil-6-etil)-fenil]-5-propil-5-metil- pirrolidin-2,4-diona y el anhídrido acético, podrá representarse el desarrollo del procedimiento según

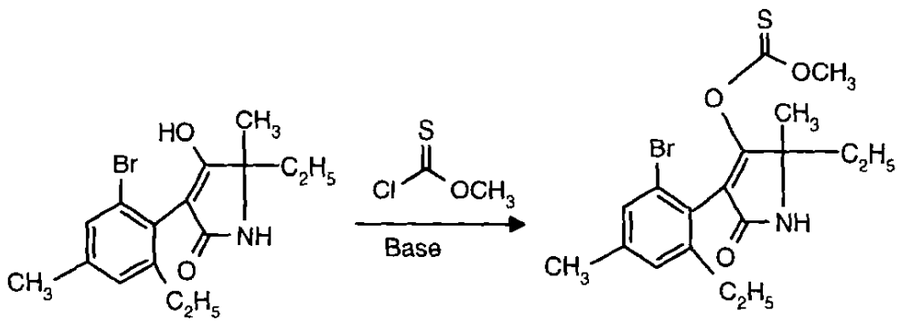
la invención por medio del esquema de reacción siguiente:



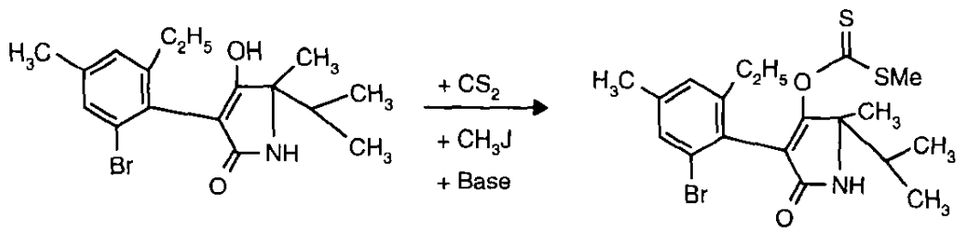
Si, por ejemplo, se emplean como compuestos de partida según el procedimiento (C) la 3-[(2-bromo-4-metil-6-etil)-fenil]-1,5-tetrametilen-pirrolidon-2,4-diona y el cloroformiato de etilo, podrá representarse el desarrollo del procedimiento según la invención por medio del esquema de reacción siguiente:



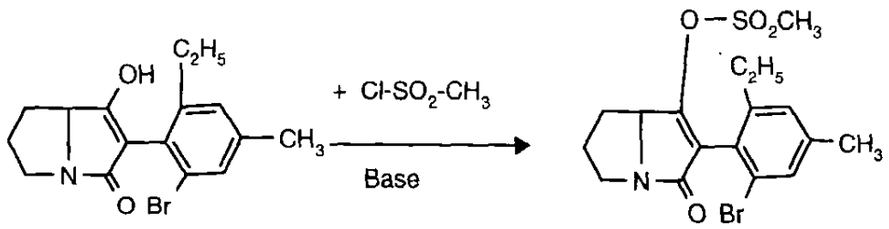
Si, por ejemplo, se emplean como productos de partida según el procedimiento (D), variante α, la 3-[(2-bromo-4-metil-etil)-fenil]-5-etil-5-metil-pirrolidon-2,4-diona y el cloromonotioformiato de metilo, podrá representarse el desarrollo de la reacción de la manera siguiente:



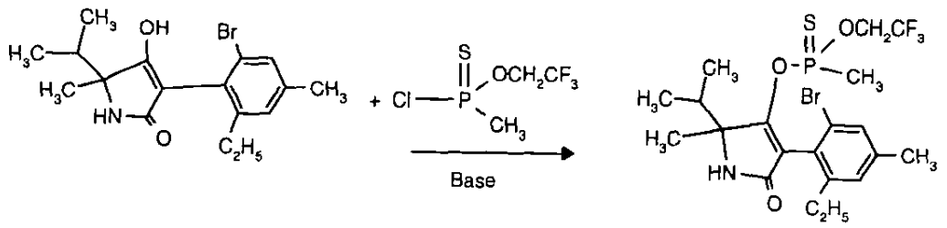
Si, por ejemplo, se emplean como componentes de partida según el procedimiento (D), variante β la 3-[(2-bromo-4-metil-6-etil)-fenil]-5-isopropil-5-metil-pirrolidin-2,4-diona, el sulfuro de carbono y el yoduro de metilo, podrá representarse el desarrollo de la reacción de la manera siguiente:



Si, por ejemplo, se emplean como productos de partida según el procedimiento (E) la 3-[(2-bromo-4-metil-6-etil)-fenil]-1,5-trimetilen-pirrolidin-2,4-diona y el cloruro de metanosulfonilo, podrá representarse el desarrollo de la reacción por medio del esquema de reacción siguiente:

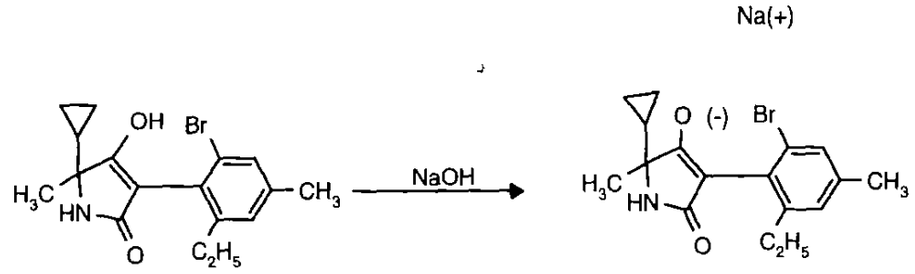


Si, por ejemplo, se emplean como productos de partida según el procedimiento (F) la 2-[(2-bromo-4-metil-6-etil)-fenil]-5-isopropil-5-metil-pirrolidin-2,4-diona y el cloruro de metanotio-fosfonato de (2,2,2-triflúoretilo), podrá representarse el desarrollo de la reacción por medio del esquema de reacción siguiente:

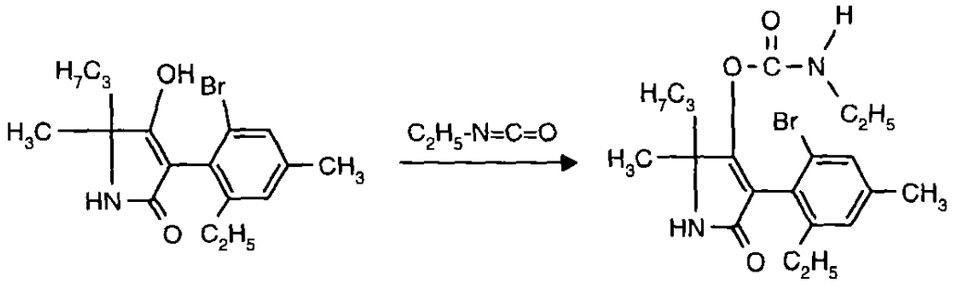


Si, por ejemplo, se emplean como componentes según el procedimiento (G) la 3-

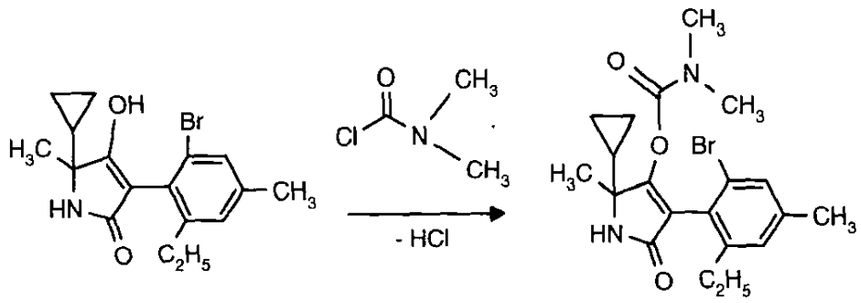
[(2-bromo-4-metil-6-etil)-fenil]-5-ciclopropil-5-metil-pirrolidin-2,4-diona y NaOH podrá representarse el desarrollo de la reacción del procedimiento según la invención por medio del esquema de reacción siguiente:



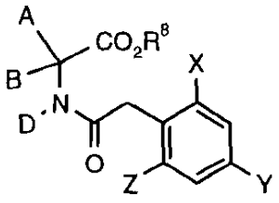
Si, por ejemplo, se emplean como productos de partida según el procedimiento (H), variante α, la 3-[(2-bromo-4-metil-6-etil)-fenil]-5-propil-5-metil-pirrolidon-2,4-diona y el etilisocianato, podrá representarse el desarrollo de la reacción por medio del esquema de reacción siguiente:



Si, por ejemplo, se emplean como productos de partida según el procedimiento (H), variante β, la 3-[(2-bromo-4-metil-6-etil)-fenil]-5-ciclopropil-5-metil-pirrolidin-2,4-diona y el cloruro de dimetilcarbamidilo, podrá representarse el desarrollo de la reacción por medio del esquema siguiente:



Los compuestos, necesarios como productos de partida en el caso del procedimiento (A) según la invención, de la fórmula (II),



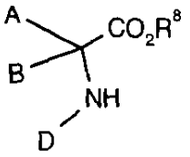
(II)

en la que

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

son nuevos.

Se obtienen los ésteres de los acilaminoácidos de la fórmula (II) por ejemplo, si se acilan derivados de aminoácidos de la fórmula (XIV),

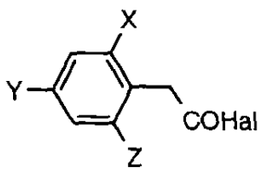


(XIV)

en la que

A, B, R^8 y D tienen los significados anteriormente indicados,

con halogenuros de fenilacetilo substituidos de la fórmula (XV),



(XV)

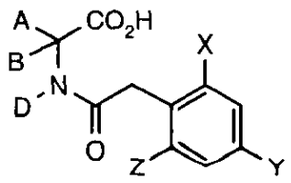
en la que

X, Y y Z tienen los significados anteriormente indicados y

Hal significa cloro o bromo,

(Chem. Reviews 52, 237-416 (1953)); Bhattacharya, Indian J. Chem. 6, 341-5, 1968, literatura de patentes citada al principio, por ejemplo WO 97/02243)

o si se esterifican acilaminoácidos de la fórmula (XVI),



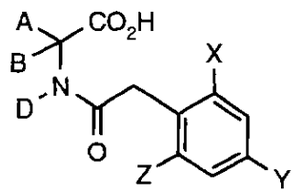
(XVI)

en la que

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

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

Los compuestos de la fórmula (XVI),



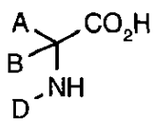
(XVI)

en la que

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

son igualmente nuevos.

Se obtienen los compuestos de la fórmula (XVI), si se acilan, según Schotten-Baumann (Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlín 1977, página 505), aminoácidos de la fórmula (XVII),

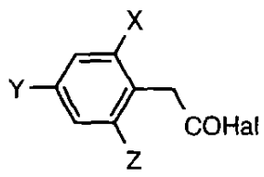


(XVII)

en la que

A, B y D tienen los significados anteriormente indicados,

con halogenuros de fenilacetilo substituidos de la fórmula (XV),



(XV)

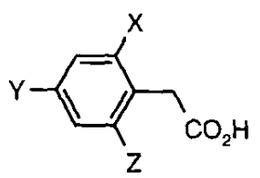
en la que

X, Y y Z tienen los significados anteriormente indicados y

Hal significa cloro o bromo.

Los compuestos de la fórmula (XV) son parcialmente nuevos y pueden prepararse según procedimientos conocidos en principio (WO 97/02243).

Se obtienen los compuestos de la fórmula (XV) por ejemplo si se hacen reaccionar ácidos fenilacéticos, substituidos, de la fórmula (XVIII),



(XVIII)

en la que

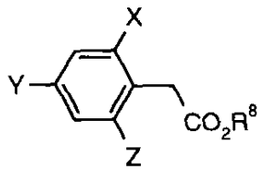
X, Y y Z tienen el significado anteriormente indicado,

con agentes de halogenación (por ejemplo cloruro de tionilo, bromuro de tionilo, cloruro de oxalilo, fosgeno, tricloruro de fósforo, tribromuro de fósforo o pentacloruro de fósforo) en caso dado en presencia de un diluyente (por ejemplo hidrocarburos alifáticos o aromáticos, en caso dado clorados, tales como tolueno o cloruro de metileno) a temperaturas desde -20°C hasta 150°C, preferentemente desde -10°C hasta 100°C.

Los compuestos de la fórmula (XVIII) son parcialmente nuevos.

Se obtienen los compuestos de la fórmula (XVIII), por ejemplo, si se hidrolizan

ésteres del ácido fenilacético, substituidos, de la fórmula (XIX),



(XIX)

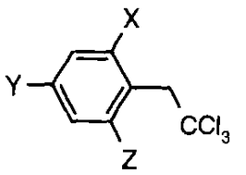
en la que

X, Y, Z y R^8 tienen el significado anteriormente indicado,

en presencia de un ácido (por ejemplo de un ácido inorgánico tal como el ácido clorhídrico) o de una base (por ejemplo de un hidróxido alcalino, tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio) y, en caso dado, de un diluyente (por ejemplo de un alcohol acuoso tal como metanol o etanol), a temperaturas comprendidas entre 0°C y 150°C, preferentemente comprendidas entre 20°C y 100°C.

Los compuestos de la fórmula (XIX) son, también, parcialmente nuevos y pueden prepararse según procedimientos conocidos en principio (WO 97/02243).

Se obtienen los compuestos de la fórmula (XIX) por ejemplo si se hacen reaccionar 1,1,1-tricloro-2-feniletanos, substituidos, de la fórmula (XX),



(XX)

en la que

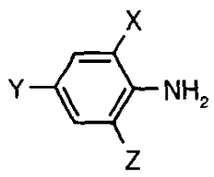
X, Y y Z tienen el significado anteriormente indicado,

en primer lugar con alcoholatos, (por ejemplo alcoholatos de metales alcalinos, tal como metilato de sodio o etilato de sodio), en presencia de un diluyente (por ejemplo del alcohol del cual se deriva el alcoholato), a temperaturas comprendidas entre 0°C y 150°C, preferentemente entre 20°C y 120°C, y, a continuación, con un ácido (preferentemente con un ácido inorgánico tal como por ejemplo ácido sulfúrico), a temperaturas comprendidas

entre -20°C y 150°C, preferentemente entre 0°C y 100°C.

Los compuestos de la fórmula (XX) son parcialmente nuevos y pueden prepararse según procedimientos conocidos en principio (WO 97/02243).

Se obtienen los compuestos de la fórmula (XX), por ejemplo, si se hacen reaccionar anilinas de la fórmula (XXI),



(XXI)

en la que

X, Y y Z tienen el significado anteriormente indicado,

en presencia de un nitrito de alquilo de la fórmula (XXII)

$$R^{13}\text{-ONO} \qquad \textbf{(XXII)}$$

en la que

R^{13} significa alquilo, preferentemente alquilo con 1 a 6 átomos de carbono,

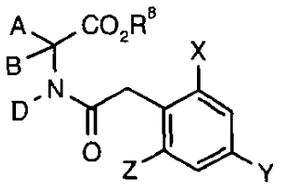
en presencia de cloruro cúprico(II) y, en caso dado, en presencia de un diluyente (por ejemplo de un nitrilo alifático tal como acetonitrilo), a una temperatura desde -20°C hasta 80°C, preferentemente desde 0°C hasta 60°C, con cloruro de vinilideno ($CH_2=CCl_2$).

Los compuestos de la fórmula (XXI) son parcialmente nuevos y pueden prepararse según procedimientos generalmente conocidos en principio. Los compuestos de la fórmula (XXII) son compuestos conocidos de la química orgánica. El cloruro cúprico(II) y el cloruro de vinilideno son conocidos desde hace mucho tiempo y adquiribles en el comercio.

Los compuestos de la fórmula (XIV) y (XVII) son parcialmente conocidos y/o pueden prepararse según procedimientos conocidos (véase por ejemplo la publicación Compagnon, Miocque Ann. Chim. (Paris) [14] 5, páginas 11-22, 23-27 (1970)).

Además los productos de partida, empleados en el procedimiento (A) anterior, de la

fórmula (II),

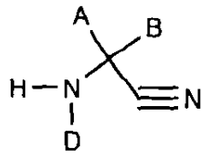


(II)

en la que

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

pueden obtenerse si se hacen reaccionar aminonitrilos de la fórmula (XXIII),

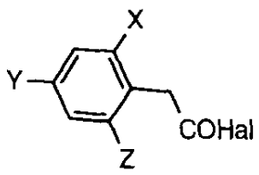


(XXIII)

en la que

A, B y D tienen los significados anteriormente indicados,

con halogenuros de fenilacetilo, substituidos, de la fórmula (XV),

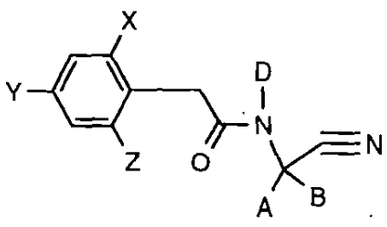


(XV)

en la que

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

para dar compuestos de la fórmula (XXIV),



(XXIV)

en la que

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

y éstos se someten a continuación a una alcoholisis ácida.

Los compuestos de la fórmula (XXIV) son nuevos.

Los compuestos de la fórmula (XXIII) son conocidos por las solicitudes citadas al principio.

Los halogenuros de acilo de la fórmula (III), los anhídridos de los ácidos carboxílicos de la fórmula (IV), los ésteres del ácido clorofórmico o los tioésteres del ácido clorofórmico de la fórmula (V), los ésteres del ácido cloromonotiofórmico o los ésteres del ácido cloroditiofórmico de la fórmula (VI), los halogenuros de alquilo de la fórmula (VII), los cloruros de sulfonilo de la fórmula (VIII), los compuestos del fósforo del a fórmula (IX) y los hidróxidos metálicos, los alcóxidos metálicos o las aminas de la fórmula (X) y (XI) y los isocianatos de la fórmula (XII) y los cloruros del ácido carbámico de la fórmula (XIII), necesarios, como productos de partida además para la realización de los procedimientos, según la invención, (B), (C), (D), (E), (F), (G) y (H), son productos conocidos en general de la química orgánica o bien de la química inorgánica.

Los compuestos de las fórmulas (XIV) y (XVII) son conocidos, además, por las solicitudes de patente citadas al principio, y/o pueden prepararse según los métodos allí descritos.

El procedimiento (A) se caracteriza porque se someten a una condensación intramolecular compuestos de la fórmula (II), en la que A, B, D, X, Y, Z y R^8 tienen los significados anteriormente indicados, en presencia de un diluyente y en presencia de una base.

Como diluyentes pueden emplearse en el caso del procedimiento (A) según la invención, todos los disolventes orgánicos inertes frente a los participantes en la reacción. Preferentemente pueden emplearse hidrocarburos, tales como tolueno y xileno,

además éteres, tales como dibutiléter, tetrahidrofurano, dioxano, glicoldimetiléter y diglicoldimetiléter, además disolventes polares, tales como dimetilsulfóxido, sulfolano, dimetilformamida, dimetilacetamida y N-metil-pirrolidona, así como alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, iso-propanol, butanol, iso-butanol y terc.-butanol.

Como bases (agentes para el desprotonizado) pueden emplearse en la realización del procedimiento (A) según la invención, todos los aceptores de protones usuales. Preferentemente pueden emplearse óxidos, hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos, tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, óxido de magnesio, óxido de calcio, carbonato de sodio, carbonato de potasio y carbonato de calcio, que pueden emplearse también en presencia de catalizadores de transferencia de fases tales como, por ejemplo, cloruro de trietilbencilamonio, bromuro de tetrabutilamonio, Adogen 464 (= cloruro de metiltrialquil (con 8 a 10 átomos de carbono)amonio) o TDA 1 (= tris-(metoxietoxietil)-amina). Además pueden emplearse metales alcalinos tales como sodio o potasio. Además pueden emplearse amidas e hidruros de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos, tales como amida de sodio, hidruro de sodio e hidruro de calcio, y además, también, alcoholatos de metales alcalinos, tales como metilato de sodio, etilato de sodio y terc.-butilato de potasio.

Las temperaturas de la reacción en la realización del procedimiento (A), según la invención, pueden variar dentro de amplios límites. En general se trabaja a temperaturas comprendidas entre 0°C y 250°C, preferentemente entre 50°C y 150°C.

El procedimiento (A), según la invención, se lleva a cabo, en general, bajo presión normal.

En la realización del procedimiento (A), según la invención, se emplean los componentes de la reacción de la fórmula (II) y las bases para el desprotonizado, en general, en cantidades equivalentes hasta aproximadamente dos veces las equivalentes. No obstante es posible también emplear uno u otro de los componentes en un exceso

mayor (de hasta 3 moles).

El procedimiento (Bα) se caracteriza porque se hacen reaccionar compuestos de la fórmula (I-a) respectivamente con halogenuros de carbonilo de la fórmula (III), en caso dado en presencia de un diluyente y, en caso dado, en presencia de un agente aceptor de ácido.

Como diluyentes pueden emplearse en el procedimiento (Bα), según la invención, todos los disolventes inertes frente a los halogenuros de acilo. Preferentemente pueden emplearse hidrocarburos, tales como bencina, benceno, tolueno, xileno y tetralina, además hidrocarburos halogenados, tales como cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno y o-diclorobenceno, además cetonas, tales como acetona y metilisopropilcetona, además éteres, tales como dietiléter, tetrahidrofurano y dioxano, además ésteres de ácidos carboxílicos, tal como acetato de etilo y también disolventes polares fuertes, tales como dimetilsulfóxido y sulfolano. Cuando lo permita la estabilidad a la hidrólisis del halogenuro de acilo podrá llevarse a cabo la reacción también en presencia de agua.

Como agentes aceptores de ácido para la reacción según el procedimiento (Bα), según la invención, entran en consideración todos los aceptores de ácido usuales. Preferentemente pueden emplearse aminas terciarias, tales como trietilamina, piridina, diazabiciclooctano (DABCO), diazabicicloundeceno (DBU), diazabiciclononeno (DBN), bases de Hünig y N,N-dimetil-anilina, además óxidos de metales alcalinotérreos, tales como óxido de magnesio y óxido de calcio, además carbonatos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos, tales como carbonato de sodio, carbonato de potasio y carbonato de calcio, así como hidróxidos alcalinos, tales como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

Las temperaturas de la reacción en el caso del procedimiento (Bα), según la invención, pueden variar dentro de amplios límites. En general se trabaja a temperaturas

comprendidas entre -20°C y +150°C, preferentemente entre 0°C y 100°C.

En la realización del procedimiento (Bα), según la invención, se emplean los productos de partida de la fórmula (I-a) y el halogenuro de carbonilo de la fórmula (III), en general, respectivamente en cantidades aproximadamente equivalentes. No obstante es posible también emplear el halogenuro de carbonilo en un exceso mayor (de hasta 5 moles). La elaboración se lleva a cabo según métodos usuales.

El procedimiento (Bβ) se caracteriza porque se hacen reaccionar compuestos de la fórmula (I-a) respectivamente con anhídridos de ácidos carboxílicos de la fórmula (IV) en caso dado en presencia de un diluyente y, en caso dado, en presencia de un agente aceptor de ácido.

Como diluyentes pueden emplearse en el caso del procedimiento (Bβ), según la invención, preferentemente aquellos diluyentes que entran en consideración preferentemente también en el caso del empleo de los halogenuros de acilo. Por lo demás puede actuar al mismo tiempo como diluyente un exceso del anhídrido del ácido carboxílico empleado.

Como agentes aceptores de ácido, añadidos en caso dado, entran en consideración en el caso del procedimiento (Bβ) preferentemente aquellos aceptores de ácido que entran preferentemente en consideración también en el caso del empleo de los halogenuros de acilo.

Las temperaturas de la reacción en el procedimiento (Bβ), según la invención, pueden variar dentro de amplios límites. En general se trabaja a temperaturas comprendidas entre -20°C y +150°C, preferentemente entre 0°C y 100°C.

En la realización del procedimiento (Bβ), según la invención, se emplean los productos de partida de la fórmula (I-a) y el anhídrido del ácido carboxílico de la fórmula (IV), en general, en cantidades respectivamente equivalentes aproximadamente. No obstante es posible también emplear el anhídrido del ácido carboxílico en un exceso

mayor (de hasta 5 moles). La elaboración se lleva a cabo según métodos usuales.

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

El procedimiento (C) se caracteriza porque se hacen reaccionar compuestos de la fórmula (I-a) respectivamente con ésteres del ácido clorofórmico o con tioésteres del ácido clorofórmico de la fórmula (V), en caso dado, en presencia de un diluyente y, en caso dado, en presencia de un agente aceptor de ácido.

Como agentes aceptores de ácido entran en consideración, en el caso de la reacción según el procedimiento (C), según la invención, todos los aceptores de ácido usuales. Preferentemente pueden emplearse aminas terciarias, tales como trietilamina, piridina, DABCO, DBU, DBA, bases de Hünig y N,N-dimetil-anilina, además óxidos de metales alcalinotérreos, tales como óxido de magnesio y óxido de calcio, además carbonatos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos, tales como carbonato de sodio, carbonato de potasio y carbonato de calcio, así como hidróxidos alcalinos tales como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

Como diluyentes pueden emplearse en el caso del procedimiento (C), según la invención, todos los disolventes inertes frente a los ésteres del ácido clorofórmico o bien frente a los tioésteres del ácido clorofórmico. Preferentemente pueden emplearse hidrocarburos, tales como bencina, benceno, tolueno, xileno y tetralina, además hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno y o-diclorobenceno, además cetonas, tales como acetona, y metilisopropilcetona, además éteres, tales como dietiléter, tetrahidrofurano y dioxano, además ésteres de ácidos carboxílicos, tal como el acetato de etilo, nitrilos tal como el acetonitrilo o también disolventes polares fuertes, tales como dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido y sulfolano.

Las temperaturas de la reacción en el caso de la realización del procedimiento (C), según la invención, pueden variar dentro de amplios límites. En general se trabaja en presencia de un diluyente y de un agente aceptor de ácido, de tal manera que las temperaturas de la reacción se encuentran comprendidas entre -20°C y +100°C, preferentemente entre 0°C y 50°C.

El procedimiento (C), según la invención, se lleva a cabo, en general, bajo presión normal.

En la realización del procedimiento (C), según la invención, se emplean los productos de partida de la fórmula (I-a) y los correspondientes ésteres del ácido clorofórmico o bien tioésteres del ácido clorofórmico de la fórmula (V), en general, respectivamente, en cantidades aproximadamente equivalentes. No obstante es posible también emplear uno u otro de los componentes en un exceso mayor (de hasta 2 moles). La elaboración se lleva a cabo según métodos usuales. En general se procede de tal manera que se eliminan las sales formadas y la mezcla de la reacción remanente se concentra por evaporación mediante eliminación del diluyente.

El procedimiento (D), según la invención, se caracteriza porque se hacen reaccionar compuestos de la fórmula (I-a) respectivamente con (Dα) compuestos de la fórmula (VI), en presencia de un diluyente y, en caso dado, en presencia de un agente aceptor de ácido o con (Dβ) sulfuro de carbono y, a continuación, con halogenuros de alquilo de la fórmula (VII) en caso dado en presencia de un diluyente y, en caso dado, en presencia de una base.

En el caso del procedimiento de obtención (Dα) se hace reaccionar, por mol del compuesto de partida de la fórmula (I-a), aproximadamente 1 mol de éster del ácido cloromonotiofórmico o bien de éster del ácido cloroditiofórmico de la fórmula (VI), a 0 hasta 120°C, preferentemente a 20 hasta 60°C.

Como diluyentes, añadidos en caso dado, entran en consideración todos los

disolventes orgánicos polares inertes, tales como éteres, ésteres, éteres, amidas, sulfonas, sulfóxidos, así como también halógenoalcanos.

Preferentemente se emplearán dimetilsulfóxido, acetato de etilo, tetrahidrofurano, dimetilformamida o cloruro de etileno.

Si se prepara la sal de enolato del compuesto (I-a) en una forma preferente de realización, mediante la adición de agentes fuertes para el desprotonizado tales como, por ejemplo, hidruro de sodio o butilato terciario de potasio, podrá desistirse a la adición complementaria de agentes aceptores de ácido.

Si se emplean agentes aceptores de ácido entran en consideración las bases inorgánicas u orgánicas usuales, por ejemplo pueden citarse hidróxido de sodio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, piridina, trietilamina.

La reacción puede llevarse a cabo a presión normal o a presión más elevada, preferentemente se trabajará a presión normal. La elaboración se lleva a cabo según métodos usuales.

En el caso del procedimiento de obtención (Dβ) se hace reaccionar, por mol del compuesto de partida de la fórmula (I-a), respectivamente, de manera aproximada la cantidad equivalente o bien un exceso de sulfuro de carbono. Preferentemente se trabaja a temperaturas desde a 0 hasta 50°C y, especialmente a 20 hasta 30°C.

Frecuentemente es conveniente preparar la sal correspondiente a partir del compuesto de la fórmula (I-a) mediante adición de una base (tal como, por ejemplo, butilato terciario de potasio o hidruro de sodio). Se hace reaccionar con sulfuro de carbono el compuesto (I-a) respectivamente hasta que haya concluido la formación del compuesto intermedio, por ejemplo al cabo de varias horas de agitación a temperatura ambiente.

Como bases pueden emplearse, en el procedimiento (Dβ) todos los aceptores de protones usuales. Preferentemente pueden emplearse hidruros de metales alcalinos,

alcoholatos de metales alcalinos, carbonatos o bicarbonatos de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos o bases nitrogenadas. De manera ejemplificativa pueden citarse hidruro de sodio, metanolato de sodio hidróxido de sodio, hidróxido de calcio, carbonato de potasio, bicarbonato de sodio, trietilamina, dibencilamina, diisopropilamina, piridina, quinolina, diazabiciclooctano (DABCO), diazabiciclononeno (DBN) y diazabicicloundeceno (DBU).

Como diluyentes pueden emplearse en el caso del este procedimiento todos los disolventes usuales.

Preferentemente pueden emplearse hidrocarburos aromáticos tales como benceno o tolueno, alcoholes tales como metanol, etanol, isopropanol o etilenglicol, nitrilos tales como acetonitrilo, éteres tales como tetrahidrofurano o dioxano, amidas tal como dimetilformamida u otros disolventes polares tales como dimetilsulfóxido o sulfolano.

La reacción ulterior con el halogenuro de alquilo de la fórmula (VII) se lleva a cabo, preferentemente, a 0 hasta 70°C y, especialmente, a 20 hasta 50°C. En este caso se empleará, al menos, la cantidad equimolar de halogenuro de alquilo.

Se trabaja a presión normal o bajo presión más elevada, preferentemente a presión normal.

La elaboración se lleva a cabo según métodos usuales.

El procedimiento (E), según la invención, se caracteriza porque se hacen reaccionar compuestos de la fórmula (I-a) respectivamente con cloruros de sulfonilo de la fórmula (VIII) en caso dado en presencia de un diluyente y, en caso dado, en presencia de un agente aceptor de ácido.

En el caso del procedimiento de obtención (E) se hace reaccionar, por mol del compuesto de partida de la fórmula (I-a), aproximadamente 1 mol de cloruro de sulfonilo de la fórmula (VIII) a -20 hasta 150°C, preferentemente a 20 hasta 70°C.

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

diluyente.

Como diluyentes entran en consideración todos los disolventes orgánicos polares inertes, tales como ésteres, ésteres, amidas, nitrilos, sulfonas, sulfóxidos o hidrocarburos halogenados tal como el cloruro de metileno.

Preferentemente se emplearán dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano, acetato de etilo, dimetilformamida, cloruro de metileno.

Si se prepara la sal de enolato del compuesto (I-a) en una forma de realización preferente, mediante la adición de agentes fuertes para el desprotonizado (tales como por ejemplo hidruro de sodio o butilato terciario de potasio), podrá desistirse a la adición complementaria de agentes aceptores de ácido.

Si se emplean agentes aceptores de ácido entran en consideración las bases inorgánicas u orgánicas usuales, por ejemplo pueden citarse hidróxido de sodio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, piridina, trietilamina.

La reacción puede llevarse a cabo a presión normal o a presión más elevada, preferentemente se trabaja a presión normal. La elaboración se lleva a cabo según métodos usuales.

El procedimiento (F), según la invención, se caracteriza porque se hacen reaccionar compuestos de la fórmula (I-a) respectivamente, con compuestos del fósforo de la fórmula (IX) en caso dado en presencia de un diluyente y, en caso dado, en presencia de un agente aceptor de ácido.

En el caso del procedimiento de obtención (F) se hacen reaccionar, para la obtención de los compuestos de la fórmula (I-e), por 1 mol del compuesto (I-a) desde 1 hasta 2, preferentemente desde 1 hasta 1,3 moles del compuesto del fósforo de la fórmula (IX) a temperaturas comprendidas entre -40°C y 150°C, preferentemente entre -10 y 110°C.

El procedimiento (F) se lleva a cabo, preferentemente, en presencia de un

diluyente.

Como diluyentes entran en consideración todos los disolventes orgánicos polares inertes, tales como éteres, ésteres, amidas, nitrilos, sulfuros, sulfonas, sulfóxidos, etc.

Preferentemente se emplearán acetonitrilo, acetato de etilo, dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano, dimetilformamida, cloruro de metileno.

Como agentes aceptores de ácido, añadidos en caso dado, entran en consideración las bases inorgánicas u orgánicas usuales, tales como hidróxidos, carbonatos o aminas. De manera ejemplificativa pueden indicarse hidróxido de sodio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, piridina, trietilamina.

La reacción puede llevarse a cabo a presión normal o a presión más elevada, preferentemente se trabaja a presión normal. La elaboración se lleva a cabo según los métodos usuales de la química orgánica. La purificación de los productos finales obtenidos se lleva a cabo, preferentemente, mediante cristalización, purificación por cromatografía o mediante la denominada "destilación inicial", es decir eliminación de los componentes volátiles en vacío.

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

Como diluyentes pueden emplearse en el caso del procedimiento (G) preferentemente éteres tales como tetrahidrofurano, dioxano, dietiléter así como también alcoholes tales como metanol, etanol, isopropanol, así como también agua. El procedimiento (G), según la invención, se lleva a cabo en general bajo presión normal. Las temperaturas de la reacción se encuentran comprendidas, en general, entre -20°C y 100°C, preferentemente entre 0°C y 50°C.

El procedimiento (H), según la invención, se caracteriza porque se hacen

reaccionar compuestos de la fórmula (I-a) respectivamente con (Hα) compuestos de la fórmula (XII) en caso dado en presencia de un diluyente y, en caso dado, en presencia de un catalizador o con (Hβ) compuestos de la fórmula (XIII), en caso dado en presencia de un diluyente y, en caso dado, en presencia de un agente aceptor de ácido.

En el caso del procedimiento de obtención (Hα) se hace reaccionar, por mol del compuesto de partida de la fórmula (I-a), aproximadamente 1 mol de isocianato de la fórmula (XII), a 0 hasta 100°C, preferentemente a 20 hasta 50°C.

Como diluyentes entran en consideración todos los disolventes orgánicos inertes, tales como éteres, ésteres, amidas, nitrilos, sulfonas, sulfóxidos.

En caso dado pueden añadirse catalizadores para acelerar la reacción. Como catalizadores pueden emplearse de manera muy ventajosa compuestos orgánicos del estaño, tal como por ejemplo dilaurato de dibutilestaño.

Preferentemente se trabajará a presión normal.

En el caso del procedimiento de obtención (Hβ) se hace reaccionar, por mol del compuesto de partida de la fórmula (I-a), aproximadamente 1 mol de cloruro del ácido carbámico de la fórmula (XIII) a 0 hasta 150°C, preferentemente a 20 hasta 70°C.

Como diluyentes, añadidos en caso dado, entran en consideración todos los disolventes orgánicos polares inertes tales como éteres, ésteres, amidas, sulfonas, sulfóxidos o hidrocarburos halogenados.

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

Si se prepara la sal de enolato del compuesto (I-a) en una forma de realización preferente mediante la adición de agentes fuertes para el desprotonizado (tales como por ejemplo hidruro de sodio o butilato terciario de potasio) podrá desistirse a la adición complementaria de agentes aceptores de ácido.

Si se utilizan aceptores de ácido, entran en consideración las bases inorgánicas u

orgánicas usuales, de manera ejemplificativa pueden citarse hidróxido de sodio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, trietilamina o piridina.

La reacción puede llevarse a cabo a presión normal o bajo presión más elevada, preferentemente se trabajará a presión normal, La elaboración se lleva a cabo según métodos usuales.

Los productos activos son adecuados, con una buena compatibilidad para con las plantas y una toxicidad favorable para los animales de sangre caliente, para la lucha contra las pestes animales, preferentemente contra insectos, arácnidos y nemátodos, que se presentan en agricultura, en selvicultura, para la protección de productos almacenados y de los materiales así como en el sector de la higiene. Preferentemente pueden emplearse como agentes protectores de las plantas. Son activos frente a especies normalmente sensibles y resistentes así como contra todos o algunos de los estadios del desarrollo. A las pestes anteriormente citadas pertenecen:

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

Del orden de los Diplopoda, por ejemplo, Blaniulus guttulatus.

Del orden de los Chilopoda, por ejemplo, Geophilus carpophagus, Scutigera spp..

Del orden de los Symphyla, por ejemplo, Scutigerella immaculata.

Del orden de los Thysanura, por ejemplo, Lepisma saccharina.

Del orden de los Collembola, por ejemplo, Onychiurus armatus.

Del orden de los Orthoptera, por ejemplo, Acheta domesticus, Gryllotalpa spp., Locusta migratoria migratorioides, Melanoplus spp., Schistocerca gregaria.

Del orden de los Blattaria, por ejemplo, Blatta orientalis, Periplaneta americana, Leucophaea maderae, Blattella germanica.

Del orden de los Dermaptera, por ejemplo, Forficula auricularia.

Del orden de los Isoptera, por ejemplo, Reticulitermes spp..

Del orden de los Phthiraptera, por ejemplo, Pediculus humanus corporis, Haematopinus spp., Linognathus spp., Trichodectes spp., Damalinia spp..

Del orden de los Thysanoptera, por ejemplo,Hercinothrips femoralis, Thrips tabaci, Thrips palmi, Frankliniella accidentalis.

Del orden de los Heteroptera, por ejemplo, Eurygaster spp., Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus, Triatoma spp.

Del orden de los Homoptera, por ejemplo, Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Aphis fabae, Aphis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp., Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp., Psylla spp.

Del orden de los Lepidoptera, por ejemplo, Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella xylostella, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Mamestra brassicae, Panolis flammea, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana, Cnaphalocerus spp., Oulema oryzae.

Del orden de los Coleoptera, por ejemplo, Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes

chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica, Lissorhoptrus oryzophilus.

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

Del orden de los Diptera, por ejemplo, Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa, Hylemyia spp., Liriomyza spp..

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

De la clase de los Arachnida, por ejemplo, Scorpio maurus, Latrodectus mactans, Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp., Hemitarsonemus spp., Brevipalpus spp..

A los nemátodos parasitantes de las plantas pertenecen, por ejemplo, Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Globodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus

spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp., Bursaphelenchus spp..

Los compuestos o bien las combinaciones de productos activos, según la invención, pueden emplearse, en caso dado, en determinadas concentraciones o bien cantidades de aplicación, también como herbicidas. En caso dado pueden emplearse también como productos intermedios o como productos de partida para la síntesis de otros productos activos.

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 deseadas y no deseadas (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 de cultivo y de optimación o por medio de métodos 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, 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 o bien las combinaciones de los productos activos se lleva a cabo de forma directa o por acción sobre el medio ambiente, el 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 activos o bien las combinaciones de los productos activos, según la invención, pueden transformarse en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, polvos inyectables, suspensiones, polvos, agentes de espolvoreo, pastas, polvos solubles, granulados, concentrados en suspensión-emulsión, materiales naturales y sintéticos impregnados con el producto activo, así como microencapsulados en materiales polímeros.

Estas formulaciones se preparan en forma conocida, por ejemplo mediante mezclado de los productos activos o bien las combinaciones de los productos activos con agentes extendedores, es decir, con disolventes líquidos, es decir disolventes líquidos y/o excipientes sólidos, en caso dado con empleo de agentes tensioactivos, es decir, emulsionantes y/o dispersantes y/o medios generadores de espuma.

Cuando se utilice agua como agente extendedor, podrán emplearse disolventes orgánicos, por ejemplo, como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos entran en consideración preferentemente: los hidrocarburos aromáticos, tales como xileno, tolueno o alquilnaftalinas, los hidrocarburos aromáticos clorados y los hidrocarburos alifáticos clorados, tales como los clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, los hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano o las parafinas, por ejemplo las fracciones de petróleo, aceites minerales y vegetales, los alcoholes tales como butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres, las cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, o los disolventes fuertemente polares, tales como la dimetilformamida y el dimetilsulfóxido así como el agua.

Como excipientes sólidos entran en consideración:
por ejemplo sales de amonio y harinas minerales naturales, tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulgita, montmorillonita o tierra de diatoméas y los minerales sintéticos molturados, tal como ácido silícico altamente dispersado, el óxido de aluminio

y silicatos; como excipientes sólidos para granulados entran en consideración: por ejemplo los minerales naturales quebrados y fraccionados, tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita y dolomita, así como los granulados sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas y granulados de material orgánico, tales como serrines, cáscaras de nuez de coco, panochas de maíz y tallos de tabaco; como emulsionantes y/o espumantes entran en consideración: por ejemplo, emulsionantes no ionógenos y aniónicos, tales como los ésteres polioxietilenados de los ácidos grasos, los éteres polioxietilenados de los alcoholes grasos, por ejemplo, el alquilarilpoliglicoléter, los alquilsulfonatos, los alquilsulfatos, los arilsulfonatos, así como los hidrolizados de albúmina; como dispersantes entran en consideración: por ejemplo, las lejías sulfíticas de lignina y la 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 Prusia y colorantes orgánicos, tales como colorantes de alizarina, azoicos y de ftalocianina metálicos así como nutrientes en trazas, tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y cinc.

Las formulaciones contienen, en general, entre 0,1 y 95 % en peso, preferentemente entre 0,5 y 90 % de producto activo.

Los productos activos o bien las combinaciones de los productos activos, según la invención, pueden emplearse como tales o en sus formulaciones también en mezcla con fungicidas, bactericidas, acaricidas, nematicidas o insecticidas conocidos, para ampliar de este modo, por ejemplo, el espectro de actividad o eliminar los desarrollos de

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:

Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-potasio, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin,

Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutilo, Bialaphos, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat,

polisulfuro de calcio, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Clozylacon, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinil, Cyprofuram,

Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Diniconazol-M, Dinocap, difenilamina, Dipyrithione, Ditalimfos, Dithianon, Dodemorph, Dodine, Drazoxolon,

Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol,

Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzon, Fluazinam, Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Alminium, Fosetyl-sodio, Fthalid, Fuberidazol, Furalaxyl, Furametpyr, Furcarbonil, Furconazol, Furconazol-cis, Furmecyclox,

Guazatin,

hexaclorobenceno, Hexaconazol, Hymexazol,

Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilat, Iminoctadinetriacetat, Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Irumamycin, Isoprothiolan, Isovaledione,

Kasugamycin, Kresoxim-metilo, preparaciones de cobre, tales como: hidróxido de cobre, naftenato de cobre, oxicloruro de cobre, sulfato de cobre, óxido de cobre, oxina de cobre y mezclas de Bordeaux,

Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax, Mildiomycin, Myclobutanil, Myclozolin,

dimetilditiocarbamato de níquel, Nitrothal-isopropilo, Nuarimol,

Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, ácido oxolínico, Oxycarboxim, Oxyfenthiin,

Paclobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Picoxystrobin, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Polyoxorim, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propanosine-sodio, Propiconazol, Propineb, Pyraclostrobin, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon, Pyroxyfur,

Quinconazol, Quintozen (PCNB),

azufre y preparaciones de azufre,

Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thifluzamide, Thiophanate-metilo, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-metilo, Tolylfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutil, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Trifloxystrobin, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,

Uniconazol,

Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol,

Zarilamid, Zineb, Ziram así como

Dagger G,

OK-8705,

OK-8801,

α-(1,1-dimetiletil)-ß-(2-fenoxietil)-1H-1,2,4-triazol-1-etanol,

α-(2,4-diclorofenil)-ß-flúor-b-propil-1H-1,2,4-triazol-1-etanol,

α-(2,4-diclorofenil)-ß-metoxi-a-metil-1H-1,2,4-triazol-1-etanol,

α-(5-metil-1,3-dioxan-5-il)-ß-[[4-(triflúormetil)-fenil]-metilen]-1H-1,2,4-triazol-1-etanol,

(5RS,6RS)-6-hidroxi-2,2,7,7-tetrametil-5-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-3-octanona,

(E)-a-(metoxiimino)-N-metil-2-fenoxi-fenilacetamida,

{2-metil-1-[[[1-(4-metilfenil)-etil]-amino]-carbonil]-propil}-carbaminato de 1-isopropilo,

1-(2,4-diclorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-etanon-O-(fenilmetil)-oxima,

1-(2-metil-1-naftalenil)-1H-pirrol-2,5-diona,

1-(3,5-diclorofenil)-3-(2-propenil)-2,5-pirrolidindiona,

1-[(diyodometil)-sulfonil]-4-metil-benceno,

1-[[2-(2,4-diclorofenil)-1,3-dioxolan-2-il]-metil]-1H-imidazol,

1-[[2-(4-clorofenil)-3-feniloxiranil]-metil]-1H-1,2,4-triazol,

1-[1-[2-[(2,4-diclorofenil)-metoxi]-fenil]-etenil]-1H-imidazol,

1-metil-5-nonil-2-(fenilmetil)-3-pirrolidinol,

2',6'-dibromo-2-metil-4'-triflúormetoxi-4'-triflúor-metil-1,3-tiazol-5-carboxanilida,

2,2-dicloro-N-[1-(4-clorofenil)-etil]-1-etil-3-metil-ciclopropancarboxamida,

2,6-dicloro-5-(metiltio)-4-pirimidinil-tiocianato,

2,6-dicloro-N-(4-triflúormetilbenzil)-benzamida,

2,6-dicloro-N-[[4-(triflúormetil)-fenil]-metil]-benzamida,

2-(2,3,3-triyodo-2-propenil)-2H-tetrazol,

2-[(1-metiletil)-sulfonil]-5-(triclorometil)-1,3,4-tiadiazol,

2-[[6-deoxi-4-O-(4-O-metil-ß-D-glicopiranosil)-a-D-glucopiranosil]-amino]-4-metoxi-

1H-pirrolo[2,3-d]pirimidin-5-carbonitrilo,

2-aminobutano,

2-bromo-2-(bromometil)-pentanodinitrilo,

2-cloro-N-(2,3-dihidro-1,1,3-trimetil-1H-inden-4-il)-3-piridincarboxamida,

2-cloro-N-(2,6-dimetilfenil)-N-(isotiocianatometil)-acetamida,

2-fenilfenol(OPP),

3,4-dicloro-1-[4-(diflúormetoxi)-fenil]-1H-pirrol-2,5-diona,

3,5-dicloro-N-[ciano[(1-metil-2-propinil)-oxi]-metil]-benzamida,

3-(1,1-dimetilpropil-1-oxo-1H-inden-2-carbonitrilo,

3-[2-(4-clorofenil)-5-etoxi-3-isoxazolidinil]-piridina,

4-cloro-2-ciano-N,N-dimetil-5-(4-metilfenil)-1H-imidazol-1-sulfonamida,

4-metil-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-ona,

8-(1,1-dimetiletil)-N-etil-N-propil-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-metanamina,

sulfato de 8-hidroxiquinolina,

2-[(fenilamino)-carbonil]-hidrazida del ácido 9H-xanten-9-carboxílico,

bis-(1-metiletil)-3-metil-4-[(3-metilbenzoil)-oxi]-2,5-tiofendicarboxilato,

cis-1-(4-clorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-cicloheptanol,

hidrocloruro de cis-4-[3-[4-(1,1-dimetilpropil)-fenil-2-metilpropil]-2,6-dimetil-morfolina,

[(4-clorofenil)-azo]-cianoacetato de etilo,

bicarbonato potásico,

sal sódica de metantetratiol,

1-(2,3-dihidro-2,2-dimetil-1H-inden-1-il)-1H-imidazol-5-carboxilato de metilo,

N-(2,6-dimetilfenil)-N-(5-isoxazolilcarbonil)-DL-alaninato de metilo,

N-(cloroacetil)-N-(2,6-dimetilfenil)-DL-alaninato de metilo,

N-(2,3-dicloro-4-hidroxifenil)-1-metil-ciclohexanocarboxamida

N-(2,6-dimetilfenil)-2-metoxi-N-(tetrahidro-2-oxo-3-furanil)-acetamida,

N-(2,6-dimetilfenil)-2-metoxi-N-(tetrahidro-2-oxo-3-tienil)-acetamida,

N-(2-cloro-4-nitrofenil)-4-metil-3-nitro-bencenolsulfonamida,

N-(4-ciclohexilfenil)-1,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidinamina,

N-(4-hexilfenil)-1,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidinamina,

N-(5-cloro-2-metilfenil)-2-metoxi-N-(2-oxo-3-oxazolidinil)-acetamida,

N-(6-metoxi)-3-piridinil)-ciclopropanocarboxamida,

N-[2,2,2-tricloro-1-[(cloroacetil)-amino]-etil]-benzamida,

N-[3-cloro-4,5-bis-(2-propiniloxi)-fenil]-N'-metoxi-metanoimidoamida,

N-formil-N-hidroxi-DL-alanina-sal sódica,

[2-(dipropilamino)-2-oxoetil]-etilfósforamidotioato de O,O-dietilo,

fenilpropilfósforamidotioato de O-metilo-S-fenilo,

1,2,3-benzotiadiazol-7-carbotioato de S-metilo,

espiro[2H]-1-benzopiran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-ona,

4-[3,4-dimetoxifenil)-3-(4-flúorfenil)-acriloil]-morfolina.

Bactericidas:

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

Insecticidas / acaricidas / nematicidas:

Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Alpha-cypermethrin, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Betacyfluthrin, Bifenazate, Bifenthrin, Bioethanomethrin,

Biopermethrin, Bistrifluron, BPMC, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butylpyridaben,

Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Chlovaporthrin, Chromafenozide, Cis-Resmethrin, Cispermethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidine, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazine,

Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-metilo, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlorvos, Dicofol, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodio, Dofenapyn,

Eflusilanate, Emamectin, Empenthrin, Endosulfan, Entomopfthora spp., Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimfos,

Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin óxido, Fenitrothion, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam, Fluazuron, Flubrocythrinate, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flumethrin, Flutenzine, Fluvalinate, Fonophos, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox, Furathiocarb,

granulovirus

Halofenozide, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydroprene,

Imidacloprid, Indoxacarb, Isazofos, Isofenphos, Isoxathion, Ivermectin,

poliedrovirus nucleares,

Lambda-cyhalothrin, Lufenuron

Malathion, Mecarbam, Metaldehyd, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methoprene, Methomyl, Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Milbemycin,

Monocrotophos,

Naled, Nitenpyram, Nithiazine, Novaluron

Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M

Paecilomyces fumosoroseus, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos A, Pirimiphos M, Profenofos, Promecarb, Propargite, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen,

Quinalphos,

Ribavirin

Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Sulfotep, Sulprofos,

Tau-fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temivinphos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetradifon Theta-cypermethrin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hidrógeno oxalato, Thiodicarb, Thiofanox, Thuringiensin, Tralocythrin, Tralomethrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,

Vamidothion, Vaniliprole, Verticillium lecanii

YI 5302

Zeta-cypermethrin, Zolaprofos

carboxilato de (1R-cis)-[5-(fenilmetil)-3-furanil]-metil-3-[(dihidro-2-oxo-3(2H)-furaniliden)-metil]-2,2-dimetilciclopropano,

carboxilato de (3-fenoxifenil)-metil-2,2,3,3-tetrametilciclopropano,

1-[(2-cloro-5-tiazolil)metil]tetrahidro-3,5-dimetil-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H)-imina,

2-(2-cloro-6-flúorfenil)-4-[4-(1,1-dimetiletil)fenil]-4,5-dihidro-oxazol,

2-(acetiloxi)-3-dodecil-1,4-naftalindiona,

2-cloro-N-[[[4-(1-feniletoxi)-fenil]-amino]-carbonil]-benzamida,

2-cloro-N-[[[4-(2,2-dicloro-1,1-diflúoretoxi)-fenil]-amino]-carbonil]-benzamida,

3-metilfenil-propilcarbamato,

4-[4-(4-etoxifenil)-4-metilpentil]-1-flúor-2-fenoxi-benceno,

4-cloro-2-(1,1-dimetiletil)-5-[[2-(2,6-dimetil-4-fenoxifenoxi)etil]tio]-3(2H)-piridazinona,

4-cloro-2-(2-cloro-2-metilpropil)-5-[(6-yodo-3-piridinil)metoxi]-3(2H)-piridazinona,

4-cloro-5-[(6-cloro-3-piridinil)metoxi]-2-(3,4-diclorofenil)-3(2H)-piridazinona,

Bacillus thuringiensis cepa EG-2348,

[2-benzoil-1-(1,1-dimetiletil)-hidrazida del ácido benzoico,

butanoato de 2,2-dimetil-3-(2,4-diclorofenil)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-ilo,

[3-[(6-cloro-3-piridinil)metil]-2-tiazolidiniliden]-cianoamida,

dihidro-2-(nitrometilen)-2H-1,3-tiazine-3(4H)-carboxaldehído,

[2-[[1,6-dihidro-6-oxo-1-(fenilmetil)-4-piridazinil]oxi]etil]-carbamato de etilo,

N-(3,4,4-triflúor-1-oxo-3-butenil)-glicina,

N-(4-clorofenil)-3-[4-(diflúormetoxi)fenil]-4,5-dihidro-4-fenil-1H-pirazol-1-carboxamida,

N-[(2-cloro-5-tiazolil)metil]-N'-metil-N''-nitro-guanidina,

N-metil-N'-(1-metil-2-propenil)-1,2-hidrazindicarbotioamida,

N-metil-N'-2-propenil-1,2-hidrazindicarbotioamida,

[2-(dipropilamino)-2-oxoetil]-etilfosforamidotioato de O,O-dietilo,

N-cianometil-4-triflúormetil-nicotinamida,

3,5-dicloro-1-(3,3-dicloro-2-propeniloxi)-4-[3-(5-triflúormetilpiridin-2-iloxi)-propoxi]-benceno,

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

Los productos activos o bien las combinaciones de los productos activos, según la invención, pueden presentarse además, cuando se utilizan como insecticidas, en sus formulaciones usuales en el comercio así como en las formas de aplicación preparadas a partir de estas formulaciones en mezcla con sinérgicos. Los sinérgicos son los compuestos mediante los cuales se aumenta el efecto de los productos activos o bien las combinaciones de los productos activos, sin que el sinérgico agregado tenga que ser activo en sí mismo.

El contenido en producto activo de las formas de aplicación preparadas a partir de las formulaciones usuales en el comercio puede variar dentro de amplios límites. La concentración de producto activo de las formas de aplicación puede encontrarse entre 0,0000001 hasta 95 % en peso de producto activo preferentemente entre 0,0001 y 1 % en peso.

La aplicación se lleva a cabo de una manera adaptada a las formas de aplicación.

En el empleo contra las pestes de la higiene y de los productos almacenados se caracterizan los productos activos o bien las combinaciones de los productos activos por un efecto residual excelente sobre madera y arcilla así como por la buena estabilidad a los álcalis sobre soportes encalados.

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 de cultivo biológico convencionales, 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 (Genetic 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 mutagénesis o por técnicas recombinantes de DNA. Éstas 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, período 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, un mejor 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 más 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 pestes 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, remolacha, caña de azúcar 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 Thuringiensis (por ejemplo por medio de los genes CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c, Cry2Ab, Cry3Bb y CryIF así como por sus combinaciones), (denominadas a continuación "plantas Bt"). Como propiedades ("características") debe 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") debe señalarse además, especialmente, la mayor tolerancia de las plantas frente a determinados productos activos herbicidas, por ejemplo imidazolinonas, sulfonilureas, Glyphosate o Phosphinotricin (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 Phosphinothricin, 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 ("características").

Las plantas indicadas pueden tratarse de forma especialmente ventajosa, según la invención, con los compuestos 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 las combinaciones 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.

Los productos activos o bien las combinaciones de los productos activos, según la invención, no solamente son activos contra las pestes de las plantas, de la higiene y de los productos almacenados, sino también en el sector de la medicina veterinaria contra parásitos de los animales (ectoparásitos) tales como garrapatas duras, garrapatas blandas, ácaros de la sarna, ácaros migratorios, moscas (chupadoras y picadoras), larvas parasitantes de moscas, piojos, liendres del cabello, liendres de las plumas y pulgas. A

estos parásitos pertenecen:

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

Del orden de los Mallophagida y de los subórdenes Amblycerina así como Ischnocerina, por ejemplo Trimenopon spp., Menopon spp., Trinoton spp., Bovicola spp., Werneckiella spp., Lepikentron spp., Damalina spp., Trichodectes spp., Felicola spp..

Del orden de los Diptera y de los subórdenes nematocerinos así como braquicerinos, por ejemplo Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Simulium spp., Eusimulium spp., Phlebotomus spp., Lutzomyia spp., Culicoides spp., Chrysops spp., Hybomitra spp., Atylotus spp., Tabanus spp., Haematopota spp., Philipomya spp., Braula spp., Musca spp., Hydrotaea spp., Stomoxys spp., Haematobia spp., Morellia spp., Fannia spp., Glossina spp., Calliphora spp., Lucilia spp., Chrysomya spp., Wohlfahrtia spp., Sarcophaga spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Gasterophilus spp., Hippobosca spp., Lipoptena spp., Melophagus spp..

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

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

Del orden de los Blattarida, por ejemplo Blatta orientalis, Periplaneta americana, Blatella germanica, Supella spp..

De las subclase de los Acaria (Acarida) y del orden de los meta- así como mesoestigmatos, por ejemplo Argas spp., Ornithodorus spp., Otobius spp., Ixodes spp., Amblyomma spp., Boophilus spp., Dermacentor spp., Haemaphysalis spp., Hyalomma spp., Rhipicephalus spp., Dermanyssus spp., Raillietia spp., Pneumonyssus spp., Sternostoma spp., Varroa spp..

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

Los productos activos o bien las combinaciones de los productos activos según la invención son adecuados también para la lucha contra los artrópodos, que atacan a los animales útiles en agricultura tales como, por ejemplo, vacas, corderos, cabras, caballos, chanchos, asnos, camellos, búfalos, conejos, gallinas, pavos, patos, gansos, abejas, demás animales domésticos tales como, por ejemplo, perros, gatos, pájaros de salón, peces de acuario así como a los denominados animales de ensayo, tales como, por ejemplo, hámster, conejillos de Indias, ratas y ratones. Mediante la lucha contra estos artrópodos se evitaran casos de fallecimiento y reducciones de la productividad (en leche, carne, lana, pieles, huevos, miel, etc.), de manera que, mediante el empleo de los productos activos o bien las combinaciones de los productos activos, según la invención, es posible un mantenimiento de los animales más económicò y más sencillo.

La aplicación de los productos activos o bien las combinaciones de los productos activos, según la invención, se lleva a cabo en el sector de la veterinaria de forma conocida mediante administración enteral en forma de, por ejemplo, tabletas, cápsulas, bebidas, grageas, granulados, pastas, bolis, por medio del procedimiento a través de la comida "feed-through", de supositorios, mediante administración parenteral, tal como, por ejemplo, mediante inyección (intramuscular, subcutánea, intravenosa, intraperitoneal y similares), implantes, mediante aplicación nasal, mediante aplicación a través de la piel en forma, por ejemplo, de inmersión o de baño (Dippen), de aerosol (Spray), de regado superficial (Pour-on y Spot-on), de lavado, de empolvado así como con ayuda de

cuerpos moldeados que contengan el producto activo tales como collarines, marcas para las orejas, marcas para el rabo, bandas para las extremidades, cabestros, dispositivos de marcado, etc.

Cuando se emplean para ganado doméstico, aves, animales domésticos etc. pueden emplearse los productos activos o bien las combinaciones de los productos activos de la fórmula (I) como formulaciones (por ejemplo polvos, emulsiones, agentes capaces de extenderse), que contengan los productos activos o bien las combinaciones de los productos activos en cantidades de 1 a 80 % en peso, directamente o tras dilución de 100 hasta 10.000 veces o pueden emplearse a modo de baño químico.

Además se ha encontrado que los productos activos o bien las combinaciones de los productos activos, según la invención, muestran un elevado efecto insecticida contra insectos, que destruyen los materiales industriales.

De manera ejemplificativa y preferente - sin embargo sin carácter limitativo - pueden citarse los insectos siguientes:

Escarabajos, tales como

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

Himenópteros, tales como

Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur.

Termitas, tales como

Kalotermes flavicollis, Cryptotermes brevis, Heterotermes indicola, Reticulitermes flavipes, Reticulitermes santonensis, Reticulitermes lucifugus, Mastotermes

darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptotermes formosanus.

Tisanuros, tal como Lepisma saccarina.

Por materiales industriales se entenderán en el contexto presente materiales no-vivos, tales como, preferentemente, materiales sintéticos, pegamentos, colas, papel y cartón, cuero, madera y productos de elaboración de la madera y pinturas.

De una manera muy especial, los materiales a ser protegidos contra el ataque de los insectos están constituidos por madera y productos de elaboración de la madera.

Por madera y productos de elaboración de la madera, que pueden ser protegidos por medio de los agentes según la invención o de las mezclas que los contengan, deberá entenderse, por ejemplo:

madera para la construcción, vigas de madera, traviesas para ferrocarril, piezas para puentes, costillas para barcas, vehículos de madera, cajas, paletas, contenedores, postes telefónicos, revestimientos de madera, ventanas y puertas de madera, contrachapado de madera, placas de contrachapado, trabajos de carpintería o productos de madera, que encuentran aplicación, de una manera muy general, en el hogar o en la industria de la construcción.

Los productos activos o bien las combinaciones de los productos activos pueden emplearse como tales, en forma de concentrados o de formulaciones usuales en general tales como polvos, granulados, soluciones, suspensiones, emulsiones o pastas.

Las citadas formulaciones pueden prepararse en forma en sí conocida, por ejemplo por mezclado de los productos activos o bien las combinaciones de los productos activos con al menos un disolvente o bien diluyente, emulsionante, dispersantes y/o aglutinante o agente de fijación, repelente del agua, en caso dado secantes y estabilizantes contra los UV y, en caso dado, colorantes y pigmentos así como otros agentes auxiliares de elaboración.

Los agentes o concentrados insecticidas a ser empleados para la protección de la

madera y de los materiales de madera, contienen el producto activo, según la invención, en una concentración de 0,0001 hasta 95 % en peso, especialmente de 0,001 hasta 60 % en peso.

Las cantidades de los agentes o bien de los concentrados empleados dependen del tipo y del origen de los insectos y del medio. Las cantidades de aplicación óptimas pueden determinarse respectivamente por medio de series de ensayos previamente a la aplicación. En general sin embargo es suficiente con emplear de 0,0001 hasta 20 % en peso, preferentemente de 0,001 hasta 10 % en peso del producto activo, referido al material a ser protegido.

Como disolvente y/o diluyente sirve un disolvente o una mezcla de disolventes órgano-químicos y/o un disolvente o mezcla de disolventes órgano-químicos, oleaginosos o tipo oleaginoso, difícilmente volátiles y/o un disolvente o mezcla de disolventes órgano-químicos polares y/o agua y, en caso dado un emulsionante y/o humectante.

Como disolventes órgano-químicos se emplearán, preferentemente, disolventes oleaginosos o de tipo oleaginoso, con un índice de evaporación situado por encima de 35 y un punto de llama situado por encima de 30°C, preferentemente situado por encima de 45°C. A modo de tales disolventes difícilmente volátiles, insolubles en agua, oleaginosos o de tipo oleaginoso, se emplearán aceites minerales correspondientes o sus fracciones aromáticas o mezclas de disolventes que contengan aceites minerales, preferentemente bencina para ensayos, petróleo y/o alquilbenceno.

Ventajosamente se emplearán aceites minerales con un intervalo de ebullición de 170 hasta 220°C, bencina para ensayos con un intervalo de ebullición de 170 hasta 220°C, aceite para husillos con un intervalo de ebullición de 250 hasta 350°C, petróleo o bien hidrocarburos aromáticos con un intervalo de ebullición de 160 hasta 280°C, aceite de terpentina y similares.

En una forma de realización preferente se emplearán hidrocarburos alifáticos líquidos con un intervalo de ebullición de 180 hasta 210°C o mezcla de elevado punto de ebullición de hidrocarburos aromáticos y alifáticos con un intervalo de ebullición de 180 hasta 220°C y/o aceite para husillos y/o monocloronaftalina, preferentemente α-monocloronaftalina.

Los disolventes orgánicos, difícilmente volátiles, oleaginosos o de tipo oleaginoso, con un índice de evaporación situado por encima de 35 y con un punto de llama situado por encima de 30°C, preferentemente por encima de 45°C, pueden substituirse parcialmente por disolventes órgano-químicos ligeros o de volatilidad media, con la condición de que la mezcla de disolventes presente un índice de evaporación situado por encima de 35 y un punto de llama situado por encima de 30°C, preferentemente por encima de 45°C, y que la mezcla insecticida-fungicida sea soluble o emulsionable en esta mezcla de disolventes.

Según una forma de realización preferente se substituirá una parte del disolvente o de la mezcla de disolventes órgano-químicos o un disolvente o mezcla de disolventes órgano-químicos alifáticos, polares. Preferentemente se emplearán disolventes órgano-químicos alifáticos, que contengan grupos hidroxilo y/o éster y/o éter, tales como, por ejemplo, glicoléter, ésteres o similares.

Como aglutinantes órgano-químicos se emplearán en el ámbito de la presente invención las resinas sintéticas y/o los aceites secantes de fraguado, en sí conocidos, diluibles con agua y/o solubles o dispersables o bien emulsionables en los disolventes órgano-químicos empleados, especialmente aglutinantes constituidos por o que contengan resina acrílica, una resina vinílica, por ejemplo acetato de polivinilo, resina de poliéster, resina de policondensación o de poliadición, resina de poliuretano, resina alquídica o bien resina alquídica modificada, resina fenólica, resina hidrocarbonada tal como resina de indeno-cumarona, resina de silicona, aceites secantes vegetales y/o

secantes y/o aglutinantes secantes físicos a base de una resina natural y/o sintética.

La resina sintética, empleada como aglutinante, puede emplearse en forma de una emulsión, dispersión o solución. Como aglutinantes pueden emplearse también betún o substancias bituminosas hasta un 10 % en peso. De manera complementaria pueden emplearse colorantes, pigmentos agentes repelentes del agua, correctores del olor e inhibidores o agentes protectores contra la corrosión en sí conocidos, y similares.

Es preferente emplear en el medio o en el concentrado, según la invención, como aglutinante órgano-químico al menos una resina alquídica o bien una resina alquídica modificada y/o un aceite vegetal secante. Preferentemente se emplearán, según la invención, resinas alquídicas con un contenido en aceite mayor que el 45 % en peso, preferentemente del 50 hasta el 68 % en peso.

El aglutinante citado puede substituirse parcial o totalmente por un agente (mezcla) de fijación o por un plastificante (mezcla). Estos aditivos deben evitar una volatilización de los productos activos o bien las combinaciones de los productos activos así como una cristalización o bien una precipitación. Preferentemente substituyen a un 0,01 hasta un 30 % del aglutinante (referido al 100 % del aglutinante empleado).

Los plastificantes son de la clase química de los ésteres del ácido ftálico tales como ftalato de dibutilo, de dioctilo o de bencilbutilo, ésteres del ácido fosfórico, tal como el fosfato de tributilo, ésteres del ácido adípico, tal como el adipato de di-(2-etilhexilo), estearatos tales como estearato de butilo o estearato de amilo, oleatos tal como oleato de butilo, éteres de glicerina o glicoléteres de elevado peso molecular, ésteres de glicerina así como ésteres del ácido p-toluenosulfónico.

Los agentes de fijación están basados químicamente en polivinilalquiléteres tal como el polivinilmetiléter o en cetonas tales como benzofenona, etilenbenzofenona.

Como disolvente o bien diluyente entra en consideración especialmente el agua, en caso dado en mezcla con uno o varios de los disolventes o bien diluyentes,

emulsionantes y dispersantes órgano-químicos, anteriormente citados.

Se consigue una protección especialmente efectiva de la madera mediante los procedimientos de impregnación a escala industrial, por ejemplo procedimientos al vacío, al vacío doble o a presión.

Los agentes listos para su aplicación pueden contener en caso dado otros insecticidas y, en caso dado, uno o varios fungicidas.

Como componentes adicionales de la mezcla entran en consideración preferentemente los insecticidas y fungicidas citados en la WO 94/29 268. Los compuestos citados en este documento constituyen, expresamente, parte integrante de la presente solicitud.

Como componentes de mezcla muy especialmente preferentes entran en consideración insecticidas, tales como Chlorpyriphos, Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Imidacloprid, NI-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Transfluthrin, Thiacloprid, Methoxyphenoxid y Triflumuron,

así como fungicidas tales como Epoxiconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlorfluanid, Tolylfluanid, 3-yodo-2-propinil-butilcarbamato, N-octil-isotiazolin-3-ona y 4,5-dicloro-N-octilisotiazolin-3-ona.

Al mismo tiempo pueden emplearse los productos activos o bien las combinaciones de los productos activos, según la invención, para la protección contra la proliferación de organismos sobre objetos, especialmente sobre los cuerpos de buques, tamices, redes, construcciones, instalaciones portuarias e instalaciones de señalización, que entran en contacto con agua de mar o con agua salobre.

La proliferación de organismos debida a Oligochaeten sesiles, tales como tubicideos calcáreos así como debido a los bivalvos y especies del grupo de los

lepadomorfos (bellotas de mar), tal como diversos tipos de Lepas y Scalpellum o debido a tipos del grupo de los balanomorfos (percebes), tales como especies de Balanus, o Pollicipes, aumentan la resistencia al rozamiento de los barcos y conduce, como consecuencia de un mayor consumo de energía y además debido a las frecuentes estancias en dique seco, a un claro aumento de los costes de explotación.

Además de la proliferación de organismos debida a las algas, por ejemplo Ectocarpus sp. y Ceramium sp., tiene un significado especial en particular la proliferación de organismos debida a grupos sesiles de entomostráceos, que se agrupan bajo el nombre de Cirripedia (crustáceos cirrípedos).

Se ha encontrado ahora, sorprendentemente, que los compuestos solos o en combinación con otros productos activos, según la invención, presentan un efecto antiincrustante (antiproliferación de organismos) excelente.

Mediante el empleo de los compuestos solos o en combinación con otros productos activos, según la invención, puede desistirse al empleo de metales pesados tales como por ejemplo en los sulfuros de bis(trialquilestaño), laurato de tri-*n*-butilestaño, cloruro de tri-*n*-butilestaño, óxido cuproso (I), cloruro de trietilestaño, tri-*n*-butil-(2-fenil-4-clorofenoxi)-estaño, óxido de tributilestaño, disulfuro de molibdeno, óxido de antimonio, butil-titanato polímero, cloruro de fenil-(bispiridin)-bismuto, fluoruro de tri-*n*-butilestaño, etilenbistiocarbamato de manganeso, dimetilditiocarbamato de cinc, etilenbistiocarbamato de cinc, sal de cinc y de cobre del 2-piridintiol-1-óxido, etilenbistiocarbamato de bisdimetilditiocarbamoilcinc, óxido de cinc, etilen-bisditiocarbamato cuproso (I), tiocianato de cobre, naftenato de cobre y halogenuros de tributilestaño o puede reducirse decisivamente la concentración de estos compuestos.

Las pinturas antiincrustantes listas para su aplicación contienen, en caso dado, además, otros productos activos, preferentemente alguicidas, fungicidas, herbicidas, molusquicidas o bien con otros productos activos antiincrustantes.

Como componentes de la combinación para los agentes antiincrustantes, según la invención, son adecuados, preferentemente:

alguicidas tales como

2-*terc.*-butilamino-4-ciclopropilamino-6-metiltio-1,3,5-triazina, Dichlorophen, Diuron, Endothal, Fentinacetat, Isoproturon, Methabenzthiazuron, Oxyfluorfen, Quinoclamine y Terbutryn;

fungicidas tales como

S,S-dióxido de la ciclohexilamida del ácido benzo[*b*]tiofencarboxílico, Dichlofluanid, Fluorfolpet, 3-yodo-2-propinil-butilcarbamato, Tolylfluanid y azoles tales como Azaconazole, Cyproconazole, Epoxyconazole, Hexaconazole, Metconazole, Propiconazole y Tebuconazole;

molusquicidas tales como

Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid, Thiodicarb y Trimethacarb;

o agentes antiincrustantes tradicionales tales como

4,5-dicloro-2-octil-4-isotiazolin-3-ona, diyodometilparatrilsulfona, 2-(N,N-dimetiltiocarbamoiltio)-5-nitrotiazilo, sales de potasio, de cobre, de sodio y de cinc del 2-piridintiol-1-óxido, piridin-trifenilborano, tetrabutildiestannoxano, 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)-piridina, 2,4,5,6-tetracloroisoftalonitrilo, disulfuro de tetrametiltiouram y 2,4,6-triclorofenil-maleinimida.

Los agentes antiincrustantes empleados contienen los productos activos o bien las combinaciones de los productos activos, según la invención, en una concentración de 0,001 hasta 50 % en peso, especialmente de 0,01 hasta 20 % en peso.

Los agentes antiincrustantes, según la invención, contienen además usualmente los componentes frecuentes, pero sin limitarse a los mismos, tales como por ejemplo los que se han descrito en Ungerer, *Chem. Ind.* 1985, *37*, 730-732 y Williams, Antifouling Marine Coatings, Noyes, Park Ridge, 1973.

Las pinturas antiincrustantes contienen, además de los productos activos alguicidas, fungicidas, molusquicidas e insecticidas, según la invención, especialmente aglutinantes.

Ejemplos de aglutinantes reconocidos son cloruro de polivinilo en un sistema disolvente, caucho clorado en un sistema disolvente, resinas acrílicas en un sistema disolvente especialmente en un sistema acuoso, sistemas de copolímeros de cloruro de vinilo/acetato de vinilo en forma de dispersiones acuosas o en forma de sistemas en disolventes orgánicos, cauchos de butadieno/estireno/acrilonitrilo, aceites desecantes tales como aceite de linaza, ésteres resínicos o ésteres resínicos modificados en combinación con alquitranes o betunes, asfalto así como epoxicompuestos, pequeñas cantidades de clorocaucho, polipropileno clorado y resinas vinílicas.

En caso dado las pinturas contienen también pigmentos inorgánicos, pigmentos orgánicos o colorantes, que preferentemente sean insolubles en el agua marina. Además las pinturas pueden contener materiales tales como colofonio para posibilitar una liberación controlada de los productos activos o bien las combinaciones de los productos activos. Las pinturas pueden contener además plastificantes, agentes modificantes que influyan sobre las propiedades reológicas así como otros componentes tradicionales. También en sistemas antiincrustantes de auto-pulido puede incorporarse los compuestos, según la invención, o las mezclas anteriormente citadas.

Los productos activos o bien las combinaciones de los productos activos, según la invención, son adecuados para combatir las pestes animales, especialmente los insectos, arácnidos y ácaros, que se presentan en los recintos cerrados, tales como, por ejemplo, viviendas, instalaciones fabriles, oficinas, cabinas de vehículos automóviles y similares. Éstos(as) pueden emplearse para combatir estas pestes en productos insecticidas para el hogar. Éstos(as) son activas contra tipos sensibles y resistentes así como contra todos los estadios de desarrollo. A estas pestes pertenecen:

Del orden de los Scorpionidea, por ejemplo, Buthus occitanus.

Del orden de los Acarina, por ejemplo, Argas persicus, Argas reflexus, Bryobia ssp., Dermanysus gallinae, Glyciphagus domesticus, Ornithodorus moubat, Rhipicephalus sanguineus, Trombicula alfreddugesi, Neutrombicula autumnalis, Dermatophagoides pteronissimus, Dermatophagoides forinae.

Del orden de los Aranea, por ejemplo Aviculariidae, Araneidae.

Del orden de los Opiliones, por ejemplo Pseudoscorpiones chelifer, Pseudoscorpiuones cheiridium, Opiliones phalangium.

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

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

Del orden de los Chilopoda, por ejemplo, Geophilus spp..

Del orden de los Zygentoma, por ejemplo, Ctenolepisma spp., Lepisma sacharina, Lepismodes inquilinus.

Del orden de los Blattaria, por ejemplo Blatta orientalies, Blatella germanica, Blatella asahinai, Leucophaea maderae, Panchlora spp., Parcoblatta spp., Periplaneta australasiae, Periplaneta americana, Periplaneta brunnea, Periplaneta fuliginosa, Supella longipalpa.

Del orden de los Saltatoria, por ejemplo, Acheta domesticus.

Del orden de los Dermaptera, por ejemplo, Forficula auricularia.

Del orden de los Isoptera, por ejemplo, Kalotermes spp., Reticulitermes spp.

Del orden de los Psocoptera, por ejemplo, Lepinatus spp., Liposcelis spp.

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

Del orden de los Diptera, por ejemplo, Aedes aegypti, Aedes albopictus, Aedes

taeniorhynchus, Anopheles spp., Calliphora erythrocephala, Chrysozona pluvialis, Culex quinquefasciatus, Culex pipiens, Culex tarsalis, Drosophila spp., Fannia canicularis, Musca domestica, Phlebotomus spp, Sarcophaga carnaria, Simulium spp., Stomoxys calcitrans, Tipula paludosa.

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

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

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

Del orden de los Anoplura, por ejemplo Pediculus humanus capitis, Pediculus humanus corporis, Phthirus pubis.

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

La aplicación en el sector de los insecticidas domésticos se lleva a cabo de manera individual o en combinación con otros productos activos adecuados tales como ésteres del ácido fosfórico, carbamatos, piretroides, reguladores del crecimiento o productos activos de otras clases de insecticidas conocidos,

La aplicación se lleva a cabo en aerosoles, agentes para pulverización sin presión, por ejemplo pulverizadores por bombeo y por pulverizado, dispositivos automáticos de nebulizado, nebulizadores, generadores de espuma, geles, productos para evaporadores con plaquetas para los evaporadores de celulosa o de material sintético, evaporadores de líquidos, evaporadores de gel y de membrana, evaporadores accionados mediante ventilador, sistemas evaporadores sin consumo de energía o bien pasivos, papeles contra las polillas, bolsitas contra las polillas y geles contra las polillas, en forma

de granulados o de polvo, en cebos esparcibles o en estaciones para cebos.

Los productos activos o bien las combinaciones de los productos activos, según la invención, pueden emplearse, también, como defoliantes, desecantes, agentes herbicidas y especialmente como agentes para eliminar las malas hierbas. Por malas hierbas, en el más amplio sentido, se han de entender las plantas que crecen en lugares donde son indeseadas. El hecho de que las substancias, según la invención, actúen como herbicidas totales o selectivos, depende esencialmente de la cantidad empleada.

Los productos activos o bien las combinaciones de los productos activos, según la invención, pueden emplearse por ejemplo en las plantas siguientes:

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

Cultivos dicotiledóneos de las clases: Arachis, Beta, Brassica, Cucumis, Cucurbita, Helianthus, Daucus, Glycine, Gossypium, Ipomoea, Lactuca, Linum, Lycopersicon, Nicotiana, Phaseolus, Pisum, Solanum, Vicia.

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

Cultivos monocotiledóneos de las clases: Allium, Ananas, Asparagus, Avena, Hordeum, Oryza, Panicum, Saccharum, Secale, Sorghum, Triticale, Triticum, Zea.

El empleo de los productos activos o bien las combinaciones de los productos activos, según la invención, no está sin embargo, limitado en forma alguna estas clases, sino que se extienden en igual forma también sobre otras plantas.

Los productos activos o bien las combinaciones de los productos activos, según la invención, son adecuados, en función de la concentración, para combatir totalmente las hierbas malas, por ejemplo, en instalaciones industriales y viarias y en caminos y plazas, con y sin crecimiento de árboles. Del mismo modo, se pueden emplear los compuestos para combatir las hierbas malas en cultivos permanentes, por ejemplo, en instalaciones forestales, de árboles de adorno, de árboles frutales, de viñedos, de árboles cítricos, de nogales, de plátanos, de café, de té, de goma de palmas de aceite, de cacao, de frutos de bayas y de lúpulo, sobre trazados ornamentales y deportivos y en superficies de prados y para combatir las hierbas malas en forma selectiva en los cultivos mono-anuales.

Los productos activos o bien las combinaciones de los productos activos, según la invención, muestran una potente actividad herbicida y un amplio espectro de actividad sobre el terreno y sobre las partes aéreas de las plantas. Son adecuados en cierta medida también para combatir de manera selectiva las malas hierbas monocotiledóneas y dicotiledóneas en cultivos monocotiledóneos y dicotiledóneos, tanto en el procedimiento de pre-brote como en el procedimiento de post-brote.

Los productos activos o bien las combinaciones de los productos activos, según la invención, pueden emplearse en determinadas concentraciones o bien cantidades de aplicación, también para la lucha contra pestes animales y contra las enfermedades fúngicas o bacterianas de las plantas. En caso dado pueden emplearse también como productos intermedios y como productos de partida para la síntesis de otros productos

activos.

Los productos activos o bien las combinaciones de los productos activos se pueden transformar en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, polvos pulverizables, suspensiones, polvos, medios de espolvoreo, pastas, polvos solubles, granulados, concentrados en suspensión-emulsión, materiales naturales y sintéticos impregnados con el producto activo, así como microencapsulados en materiales polímeros.

Estas formulaciones se preparan en forma conocida, por ejemplo, mediante mezcla de los productos activos o bien las combinaciones de los productos activos con materiales extendedores, esto es, con disolventes líquidos y/o excipientes sólidos, en caso dado, empleando agentes tensioactivos, esto es, emulsionantes y/o dispersantes y/o medios generadores de espuma.

En el caso de emplear agua como material de carga se puede emplear, por ejemplo, también disolventes orgánicos como agentes disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos entran especialmente en consideración: los hidrocarburos aromáticos, tales como xileno, tolueno o alquilnaftalenos, los hidrocarburos aromáticos clorados y los hidrocarburos alifáticos clorados, tales como los clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, los hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano, o las parafinas, por ejemplo, las fracciones de petróleo crudo, los aceites minerales y vegetales, los alcoholes tales como butanol, o glicol, así como sus ésteres y éteres, las cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, o ciclohexanona, los disolventes fuertemente polares tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como el agua.

Como excipientes sólidos entran en consideración: por ejemplo, sales de amonio y los minerales naturales molturados, tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulgita, montmorillonita o tierras de diatomeas y minerales sintéticos molturados,

tales como ácido silícico, altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos, como excipientes sólidos para granulados entran en consideración: por ejemplo, minerales naturales quebrados y fraccionados tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita, así como granulados sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas, así como granulados de materiales orgánicos, tales como serrines, cáscaras de nuez de coco, panochas de maíz y tallos de tabaco; como emulsionantes y/o generadores de espuma entran en consideración: por ejemplo, los emulsionantes no iónicos y aniónicos, tales como ésteres polioxietilenados de ácidos grasos, éteres polioxietilenadas de alcoholes grasos, tales como por ejemplo alquilarilpoliglicoléter, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, arilsulfonatos, así como los hidrolizados de albúmina; como dispersantes entran en consideración: por ejemplo, lixiviaciones sulfíticas de lignina y metilcelulosa.

En las formulaciones se pueden emplear adhesivos tales como carboximetilcelulosa, polímeros naturales y sintéticos pulverulentos, granulados 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.

Se pueden emplear colorantes, tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo, óxido de hierro, óxido de titanio, azul ferrociánico y colorantes orgánicos, tales como colorantes de alizarina, colorantes azoicos y de ftalocianina metálicos y nutrientes en trazas, tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y cinc.

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

Los productos activos o bien las combinaciones de los productos activos, según la invención, pueden encontrar aplicación como tales o en sus formulaciones también en mezcla con herbicidas conocidos y/o con productos, que mejoran la compatibilidad para con las plantas de cultivo ("protectores") para la lucha contra las malas hierbas, siendo

posibles preparados listos para su empleo o mezclas de tanque. También son posibles mezclas con agentes para combatir las malas hierbas, que contengan uno o varios herbicidas y un protector.

Para las mezclas entran en consideración herbicidas conocidos, por ejemplo:

Acetochlor, Acifluorfen (-sodio), Aclonifen, Alachlor, Alloxydim (-sodio), Ametryne, Amicarbazone, Amidochlor, Amidosulfuron, Anilofos, Asulam, Atrazine, Azafenidin, Azimsulfuron, Beflubutamid, Benazolin (-etilo), Benfuresate, Bensulfuron (-metilo), Bentazon, Benzfendizone, Benzobicyclon, Benzofenap, Benzoylprop (-etilo), Bialaphos, Bifenox, Bispyribac (-sodio), Bromobutide, Bromofenoxim, Bromoxynil, Butachlor, Butafenacil (-alilo), Butroxydim, Butylate, Cafenstrole, Caloxydim, Carbetamide, Carfentrazone (-etilo), Chlomethoxyfen, Chloramben, Chloridazon, Chlorimuron (-etilo), Chlornitrofen, Chlorsulfuron, Chlortoluron, Cinidon (-etilo), Cinmethylin, Cinosulfuron, Clefoxydim, Clethodim, Clodinafop (-propargilo), Clomazone, Clomeprop, Clopyralid, Clopyrasulfuron (-metilo), Cloransulam (-metilo), Cumyluron, Cyanazine, Cybutryne, Cycloate, Cyclosulfamuron, Cycloxydim, Cyhalofop (-butilo), 2,4-D, 2,4-DB, Desmedipham, Diallate, Dicamba, Dichlorprop (-P), Diclofop (-metilo), Diclosulam, Diethatyl (-etilo), Difenzoquat, Diflufenican, Diflufenzopyr, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor, Dimethametryn, Dimethenamid, Dimexyflam, Dinitramine, Diphenamid, Diquat, Dithiopyr, Diuron, Dymron, Epropodan, EPTC, Esprocarb, Ethalfluralin, Ethametsulfuron (-metilo), Ethofumesate, Ethoxyfen, Ethoxysulfuron, Etobenzanid, Fenoxaprop (-P-etilo), Fentrazamide, Flamprop (-isopropilo, -isopropilo-L, -metilo), Flazasulfuron, Florasulam, Fluazifop (-P-butilo), Fluazolate, Flucarbazone (-sodio), Flufenacet, Flumetsulam, Flumiclorac (-pentilo), Flumioxazin, Flumipropyn, Flumetsulam, Fluometuron, Fluorochloridone, Fluoroglycofen (-etilo), Flupoxam, Flupropacil, Flurpyrsulfuron (-metilo, -sodio), Flurenol (-butilo), Fluridone, Fluroxypyr (-butoxypropyl, -meptilo), Flurprimidol,

Flurtamone, Fluthiacet (-metilo), Fluthiamide, Fomesafen, Foramsulfuron, Glufosinate (-amonio), Glyphosate (-isopropilamonio), Halosafen, Haloxyfop (-etoxietil, -P-metilo), Hexazinone, Imazamethabenz (-metilo), Imazamethapyr, Imazamox, Imazapic, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Imazosulfuron, Iodosulfuron (-metilo, -sodio), Ioxynil, Isopropalin, Isoproturon, Isouron, Isoxaben, Isoxachlortole, Isoxaflutole, Isoxapyrifop, Lactofen, Lenacil, Linuron, MCPA, Mecoprop, Mefenacet, Mesotrione, Metamitron, Metazachlor, Methabenzthiazuron, Metobenzuron, Metobromuron, (alpha-) Metolachlor, Metosulam, Metoxuron, Metribuzin, Metsulfuron (-metilo), Molinate, Monolinuron, Naproanilide, Napropamide, Neburon, Nicosulfuron, Norflurazon, Orbencarb, Oryzalin, Oxadiargyl, Oxadiazon, Oxasulfuron, Oxaziclomefone, Oxyfluorfen, Paraquat, ácido pelargónico, Pendimethalin, Pendralin, Pentoxazone, Phenmedipham, Picolinafen, Piperophos, Pretilachlor, Primisulfuron (-metilo), Profluazol, Prometryn, Propachlor, Propanil, Propaquizafop, Propisochlor, Propoxycarbazone (-sodio), Propyzamide, Prosulfocarb, Prosulfuron, Pyraflufen (-etilo), Pyrazogyl, Pyrazolate, Pyrazosulfuron (-etilo), Pyrazoxyfen, Pyribenzoxim, Pyributicarb, Pyridate, Pyridatol, Pyriftalid, Pyriminobac (-metilo), Pyrithiobac (-sodio), Quinchlorac, Quinmerac, Quinoclamine, Quizalofop (-P-etilo, -P-tefurilo), Rimsulfuron, Sethoxydim, Simazine, Simetryn, Sulcotrione, Sulfentrazone, Sulfometuron (-metilo), Sulfosate, Sulfosulfuron, Tebutam, Tebuthiuron, Tepraloxydim, Terbuthylazine, Terbutryn, Thenylchlor, Thiafluamide, Thiazopyr, Thidiazimin, Thifensulfuron (-metilo), Thiobencarb, Tiocarbazil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron (-metilo), Triclopyr, Tridiphane, Trifluralin, Trifloxysulfuron, Triflusulfuron (-metilo), Tritosulfuron.

También es posible una mezcla con otras substancias activas conocidas, tales como fungicidas, insecticidas, acaricidas, nematicidas, substancias protectoras contra la ingestión por pájaros, substancias nutrientes de las plantas y medios mejoradores de la

estructura del terreno.

Los productos activos o bien las combinaciones de los productos activos pueden emplearse como tales, en forma de sus formulaciones o de las formas de aplicación preparadas a partir de los mismos mediante diluciones ulteriores, tales como soluciones listas para su empleo, suspensiones, emulsiones, polvos, pastas y granulados. El empleo se lleva a cabo en forma usual por ejemplo mediante riego, pulverización, aspersión, esparcido.

Los productos activos o bien las combinaciones de los productos activos, según la invención, pueden aplicarse tanto antes como después del brote de las plantas. También pueden incorporarse, en el suelo antes de la siembra.

La cantidad de producto activo empleada puede oscilar dentro de un amplio margen. Ésta depende fundamentalmente del tipo del efecto deseado. En general las cantidades empleadas se encuentran comprendidas entre 1 g y 10 kg de producto activo por hectárea de superficie del terreno, preferentemente entre 5 g y 5 kg por hectárea.

El efecto ventajoso de la compatibilidad con las plantas de cultivo de las combinaciones de los productos activos, según la invención, está marcado de una forma especialmente potente con determinadas proporciones de concentración. Sin embargo las proporciones en peso de los productos activos o pueden variar, en las combinaciones de los productos activos, en un intervalo relativamente amplio. En general corresponden, a 1 parte en peso del producto activo de la fórmula (I) o de sus sales, desde 0,001 hasta 1.000 partes en peso, preferentemente desde 0,01 hasta 100 partes en peso, de forma especialmente preferente desde 0,05 hasta 20 partes en peso de uno de los compuestos (antídotos/protectores) mejoradores de la compatibilidad con las plantas de citados anteriormente en (b')

Las combinaciones de los productos activos, según la invención, se aplicarán, en general, en forma de formulaciones acabadas. Sin embargo, los productos activos,

contenidos en las combinaciones de los productos activos pueden aplicarse, también en formulaciones individuales, es decir en forma de mezclas de tanque.

Para determinadas finalidades de aplicación, especialmente en el caso del procedimiento de post-brote, puede ser ventajoso, además, incluir en las formulaciones, a modo de otros aditivos, aceites minerales o vegetales, compatibles con las plantas (por ejemplo el preparado comercial "Rako Binol") o sales de amonio tales como, por ejemplo, sulfato de amonio o rodanuro de amonio.

Las nuevas combinaciones de productos activos pueden emplearse como tales, en forma de sus formulaciones o de las formas de aplicación, preparadas a partir de las mismas mediante dilución adicional, tales como soluciones listas para su empleo, suspensiones, emulsiones, polvos, pastas y granulados. La aplicación se lleva a cabo de manera usual, por ejemplo mediante regado, pulverizado, inyectado, espolvoreado o esparcido.

Las cantidades de aplicación de las combinaciones de productos activos, según la invención, pueden variar dentro de ciertos límites; éstas dependen, entre otras cosas, de la meteorología y de los factores del terreno. En general las cantidades de aplicación se encuentran comprendidas entre 0,001 y 5 kg por ha, preferentemente entre 0,005 y 2 kg por ha, de forma especialmente preferente entre 0,01 y 0,5 kg por ha.

Las combinaciones, según la invención, pueden aplicarse antes y después del brote de las plantas, es decir según el procedimiento de pre-brote y de post-brote.

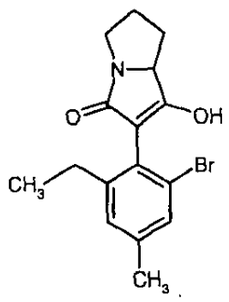
Los protectores, a ser empleados según la invención, pueden emplearse, según sus propiedades, para el tratamiento previo de las semillas de las plantas de cultivo (desinfectado de las semillas) o aplicarse a las semillas como paso previo a la siembra o aplicarse separadamente, antes que el herbicida, o aplicarse conjuntamente con el herbicida antes o después del brote de las plantas.

La obtención y el empleo de los productos activos, según la invención, se ponen

de manifiesto por medio de los ejemplos siguientes.

Ejemplos de obtención

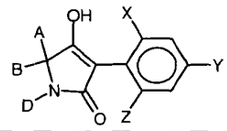
Ejemplo I-a-1



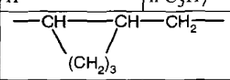
Se disponen en un matraz de tres cuellos, de 100 ml, con termómetro y refrigerante de reflujo, bajo argón, 2 g de terc.-butilato de potasio al 95 % (17,3 mmoles) en 5 ml de dimetilacetamida. Se añaden, gota a gota, a 30-40°C, 4,9 g del compuesto II-1 (13,3 mmoles) en 5 ml de dimetilacetamida. Se agita durante 1 hora a 40°C bajo controles mediante cromatografía de capa delgada. La solución de la reacción se vierte, bajo agitación, en 100 ml de agua helada y se ajusta la solución, con ácido clorhídrico concentrado a pH = 2. A continuación se lleva a cabo la purificación mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (diclorometano: acetato de etilo 5:3).

Rendimiento: 4,45 g (91,5 % de la teoría), Pf. descomposición

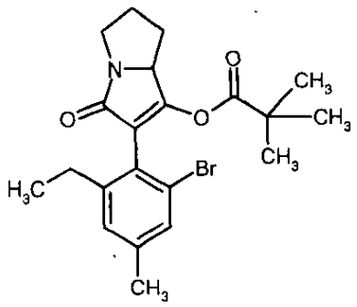
De manera análoga a la del ejemplo (I-a-1) y de acuerdo con las indicaciones generales, dadas para la obtención, se obtienen lo compuestos siguientes de la fórmula (I-a)



(I-a)

Ejem.-Nr.	X	Y	Z	D	A	B	Pf.°C
I-a-2	Br	CH_3	C_2H_5	H		CH_3	107-109
I-a-3	Br	CH_3	C_2H_5	H	n-C_3H_7	CH_3	96-98
I-a-4	Br	CH_3	C_2H_5			H	Descomposición
I-a-5	Br	CH_3	C_2H_5	C_2H_5	H	CH_3	219-222
I-a-6	Br	CH_3	C_2H_5	CH_3	C_2H_5	H	235
I-a-7	Br	CH_3	C_2H_5		H	H	209-211
I-a-8	Br	CH_3	C_2H_5	H	C_2H_5	C_2H_5	210-211
I-a-9	Br	CH_3	C_2H_5	H	i-C_3H_7	CH_3	235
I-a-10	Br	CH_3	C_2H_5	H	i-C_4H_9	CH_3	246

Ejemplo I-b-1

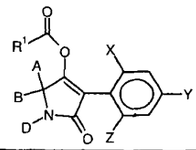


Se agitan, bajo reflujo, 0,168 g (0,0005 moles) del compuesto según el ejemplo I-a-1 y 0,056 g (0,0006 moles) de trietilamina en 8 ml de acetato de etilo. A continuación se añaden, gota a gota, en el transcurso de 1 hora 0,066 g (0,0006 moles) de cloruro de pivaloilo en 1,5 ml de acetato de etilo y se agita durante 4 horas a reflujo. Tras refrigeración a temperatura ambiente se añaden 10 ml de solución de cloruro de sodio y se agita durante 8 horas a temperatura ambiente. A continuación se añaden 2 ml de bicarbonato de sodio, se extrae con acetato de etilo, se seca y el disolvente se elimina por destilación.

Rendimiento: 50,4 mg (24,3 % de la teoría)

^{1}H-NMR, $CDCl_3$: 2,50 ppm, multiplete CH_2-arilo, 7,00 y 7,25 ppm arilo H

De manera análoga a la del ejemplo (I-b-1) y de acuerdo con las indicaciones generales, dadas para la obtención, se obtienen lo compuestos siguientes de la fórmula (I-b)

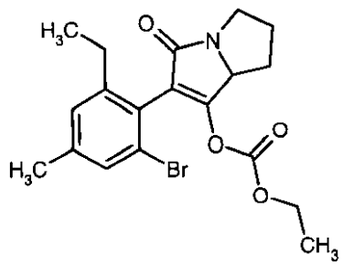


(I-b)

Ejem.-Nr.	X	Y	Z	D	A	B	R^1	Pf.°C
I-b-2	Br	CH_3	C_2H_5	H	CH_3	CH_3	i-C_3H_7	144
I-b-3	Br	CH_3	C_2H_5	CH_3	C_2H_5	H	t-C_4H_9	Aceite
I-b-4	Br	CH_3	C_2H_5	C_2H_5	CH_3	H	t-C_4H_9	Aceite
I-b-5	Br	CH_3	C_2H_5		H	H	t-C_4H_9	Aceite
I-b-6	Br	CH_3	C_2H_5	H	n-C_3H_7	CH_3	H_3CO-CH_2	Aceite ^{1}H-NMR, (300 MHz, $CDCl_3$: δ = 4,09 (m, $\underline{CH_2}$-OCH_3), 2,27 (s, CH_3-arilo) ppm
I-b-7	Br	CH_3	C_2H_5	H		CH_3	H_3C-O-CH_2	^{1}H-NMR, (300 MHz, $CDCl_3$: δ = 2,27 (s, CH_3-arilo) 4,06 (s, $\underline{CH_2}$-OCH_3) ppm

Ejem.-Nr.	X	Y	Z	D	A	B	R^1	Pf.°C
I-b-8	Br	CH_3	C_2H_5	H	C_2H_5	C_2H_5	H_3C-O-CH_2	^{1}H-NMR, (300 MHz, $CDCl_3$: δ = 2,28 (s, 3H, Ar$\underline{CH_3}$), 3,27 (s, 3H, $\underline{OCH_3}$) ppm
I-b-9	Br	CH_3	C_2H_5	H	i-C_4H_9	CH_3	i-C_3H_7	Aceite
I-b-10	Br	CH_3	C_2H_5	H	i-C_4H_9	CH_3	H_3C-O-CH_2	Aceite
I-b-11	Br	CH_3	C_2H_5	H	i-C_3H_7	CH_3	H_3C-O-CH_2	108
I-b-12	Br	CH_3	C_2H_5	H	CH_3	CH_3	H_3C-O-CH_2	165
I-b-13	Br	CH_3	C_2H_5	H	i-C_3H_7	CH_3	t-C_4H_9	Aceite
I-b-14	Br	CH_3	C_2H_5	H	i-C_4H_9	CH_3	t-C_4H_9	Aceite
I-b-15	Br	CH_3	C_2H_5	H	i-C_3H_7	CH_3	i-C_3H_7	^{1}H-NMR, (300 MHz, $CDCl_3$: δ = 2.3 (s, 3H, CH_3-Ar), Ppm
I-b-16	Br	CH_3	C_2H_5	H	C_3H_7	CH_3	i-C_3H_7	Semicristalino
I-b-17	Br	CH_3	C_2H_5	H		CH_3	i-C_3H_7	Cera
I-b-18	Br	CH_3	C_2H_5	H	CH_3	CH_3	C_2H_5-O-CH_2	141-144
I-b-19	Br	CH_3	C_2H_5	H	C_2H_5	C_2H_5	i-C_3H_7	138-142

Ejemplo I-c-1

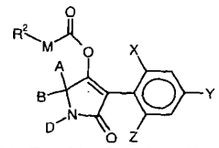


Se añaden a 0,168 g (0,0005 moles) del compuesto según el ejemplo I-a-1 0,056 g (0,0006 moles) de trietilamina en 8 ml de diclorometano, 0,06 g (0,0006 moles) de cloroformiato de etilo y se agita durante 7 horas a temperatura ambiente. A continuación se añade solución de carbonato de sodio y se agita durante 8 horas a temperatura ambiente. La fase orgánica se separa y se seca.

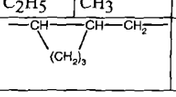
Rendimiento: 74 mg (36,4 % de la teoría), aceite

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$), = δ 2,31 ppm, CH_3-arilo, 7,00 y 7,25 ppm arilo H

De manera análoga a la del ejemplo (I-c-1) y de acuerdo con las indicaciones generales, dadas para la obtención, se obtienen lo compuestos siguientes de la fórmula (I-c)

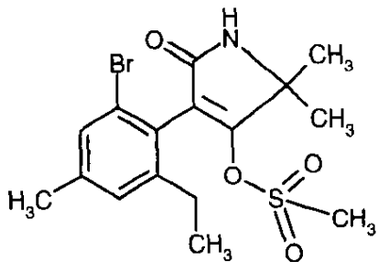


(I-c)

Ejm.-Nr.	X	Y	Z	D	A	B	M	R^2	Pf.°C
I-c-2	Br	CH_3	C_2H_5	H	CH_3	CH_3	O	C_2H_5	134-138
I-c-3	Br	CH_3	C_2H_5	H		CH_3	O	C_2H_5	^{1}H-NMR, (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 2,38 (m, $\underline{CH_2}$-Ar), 4,05 (m, O-$\underline{CH_2}$-CH_3) ppm
I-c-4	Br	CH_3	C_2H_5	H	n-C_3H_7	CH_3	O	C_2H_5	^{1}H-NMR, (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 2,31 (5, 3H, Ar-$\underline{CH_3}$), 4,04 (s, 2H O$\underline{CH_2}$) ppm
I-c-5	Br	CH_3	C_2H_5		H	H	O	C_2H_5	Aceite
I-c-6	Br	CH_3	C_2H_5	CH_3	C_2H_5	H	O	C_2H_5	Aceite
I-c-7	Br	CH_3	C_2H_5	C_2H_5	CH_3	H	O	C_2H_5	Aceite
I-c-8	Br	CH_3	C_2H_5			H	O	C_2H_5	Aceite

I-c-9	Br	CH_3	C_2H_5	H	C_2H_5	C_2H_5	O	C_2H_5	148-149
I-c-10	Br	CH_3	C_2H_5	H	i-C_3H_7	CH_3	O	C_2H_5	^{1}H-NMR, (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 1,0-1,2 (m, 12H, 4x$\underline{CH_3}$), 4,0 (q, 2H O$\underline{CH_2}$-CH_3) ppm
I-c-11	Br	CH_3	C_2H_5	H	C_4H_9	CH_3	O	C_2H_5	125

Ejemplo I-d-1

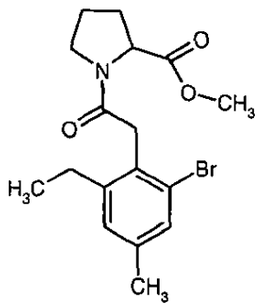


Se disponen 0,3 g (0,925 mmoles) del compuesto según el ejemplo I-1-a-46 de la EP-A-835 243 y 0,117 g (1,018 mmoles) de cloruro de metanosulfonilo y 0,15 ml de trietilamina en 10 ml de diclorometano y se agita durante 24 horas a temperatura ambiente. Se combina con solución al 5 % de $NaHCO_3$, la fase orgánica se separa y la fase acuosa se extrae con diclorometano.

Tras secado de las fases orgánicas reunidas con sulfato de sodio se concentra por evaporación en vacío hasta sequedad y el residuo obtenido se recristaliza en acetato de etilo-n-heptano, 1/1.

Rendimiento: 0,14 g (37 % de la teoría), Pf. 207°C

Ejemplo II-1

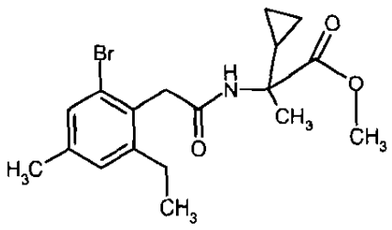


Se combinan, bajo argón, 3,6 g del ácido 2-bromo-6-etil-4-metilfenil-acético en 20 ml de tolueno a 20°C, con 12 g de cloruro de tionilo. Se agita durante 2 horas bajo reflujo y el disolvente se elimina por destilación. El residuo se disuelve en 20 ml de tetrahidrofurano y esta solución se añade, gota a gota, a 0°C, a una solución formada por 5,6 g de L-prolinato de etilo en 100 ml de tetrahidrofurano y 6,2 ml de trietilamina. Se agita a 20°C bajo controles mediante cromatografía por capa delgada. El precipitado se separa por filtración, el disolvente se elimina en vacío y el residuo

se cromatografía sobre gel de sílice con n-hexano/acetato de etilo 10:1.

Rendimiento: 4,9 g (65 % de la teoría), Pf. 128°C

Ejemplo II-2



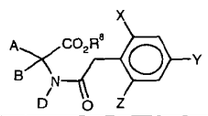
Se calientan 13,19 g (134,5 mmoles) de ácido sulfúrico a 30-40°C y se añaden 8,1 g (23,2 mmoles) del compuesto según el ejemplo XXIV-1, en 60 ml de diclorometano. Se agita durante 2 horas a 35°C, se añaden 7 ml de metanol y se agita durante otras 6 horas a 65°C. Se agita durante otras 8 horas a temperatura ambiente, la solución de la reacción se vierte sobre 150 g de hielo y se extrae con diclorometano. La fase orgánica se lava con bicarbonato de sodio, se seca y el disolvente se elimina por destilación.

Rendimiento: 8,33 g (93,9 % de la teoría)

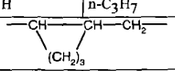
^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 3,67 (s, 3H, OCH_3),

7,01 (s, 1H, Ar-H), 7,30 (s, 1H-Ar-H) ppm

De manera análoga a la de los ejemplos (II-1) y (II-2) y de acuerdo con las indicaciones generales, dadas para la obtención, se obtienen lo compuestos siguientes de la fórmula (II)



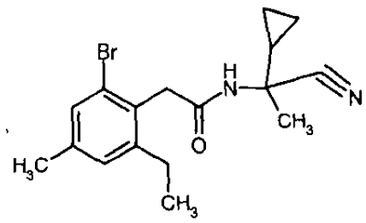
(II)

Ejem.-Nr.	X	Y	Z	D	A	B	R^8	Pf.°C
II-3	Br	CH_3	C_2H_5	H	n-C_3H_7	CH_3	CH_3	Aceite[1)]
II-4	Br	CH_3	C_2H_5			H	C_2H_5	Aceite logP 4,49
II-5	Br	CH_3	C_2H_5	C_2H_5	CH_3	H	C_2H_5	* 2,60 (q, 2H, Ar-C<u>H</u>$_2$) 6,94 (s, 1H, Ar-H), Aceite
II-6	Br	CH_3	C_2H_5	CH_3	C_2H_5	H	C_2H_5	*6,94 (s, 1H, Ar-H) 7,23 (s, 1H, Ar-H), Aceite
II-7	Br	CH_3	C_2H_5		H	H	C_2H_5	* 3,04(m, 1H, H) 6,94 (s, 1H, Ar-H), Aceite
II-8	Br	CH_3	C_2H_5	H	i-C_3H_7	CH_3	CH_3	78
II-9	Br	CH_3	C_2H_5	H	i-C_4H_9	CH_3	CH_3	* 0,65, 0,8(2d,6H,CH(C<u>H</u>$_3$)$_2$), 3,70 (s,3H,OC<u>H</u>$_3$) 7,00, 7,30 (2 sbr, 2H, Ar-H), Aceite

* ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$), desplazamiento δ en ppm

1) se hizo reaccionar inmediatamente a continuación

Ejemplo XXIV-1

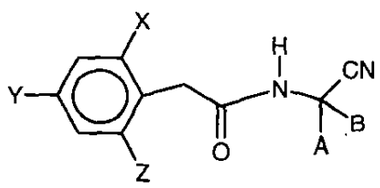


Se añade a 6,6 g (25,7 mmoles) del ácido 2-bromo-6-etil-4-metil-fenilacético y 9,2 g (77,2 mmoles) de cloruro de tionilo, 1 gota de dimetilformamida y se sigue agitando a 50°C hasta que haya concluido el desprendimiento gaseoso. El cloruro de tionilo se elimina por destilación y el residuo se disuelve en 50 ml de tetrahidrofurano → solución 1.

Se añaden a 2,84 g (25,7 mmoles) de 2-amino-2-ciclopropil-propionitrilo en 100 ml de tetrahidrofurano, 2,6 g (25,7 mmoles) de trietilamina y se añade, gota a gota, a 0-10°C, la solución 1. Se agita durante 8 horas a temperatura ambiente. La solución se filtra por succión a través de una frita, se lava con tetrahidrofurano y el disolvente se elimina por destilación. El residuo se recoge con diclorometano, se extrae con ácido clorhídrico 1 N, se seca y el disolvente se elimina por destilación.

Rendimiento: 8,1 g (90 % de la teoría), PF 151°C

De manera análoga a la de los ejemplos (XXIV-1) y (II-2) y de acuerdo con las indicaciones generales, dadas para la obtención, se obtienen lo compuestos siguientes de la fórmula (XXIV)



(XXIV)

Ejem.-Nr.	X	Y	Z	A	B	Pf.°C
XXIV-2	Br	CH_3	C_2H_5	n-C_3H_7	CH_3	150
XXIV-3	Br	CH_3	C_2H_5	i-C_3H_7	CH_3	^{1}H-NMR (300MHz,$CDCl_3$): δ = 1,6 (s,3H,CH_3) 2,65(q; 2H,Ar$\underline{CH_2}$-CH_3) 3,80 (s, 2H, $\underline{CH_2}$-CO)
XXIV-4	Br	CH_3	C_2H_5	i-C_4H_9	CH_3	94

Ejemplo A

Ensayo con Meloidogyne

Disolvente: 7 Partes en peso de dimetilformamida.

Emulsionante: 2 Partes 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 emulsionante y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

Se rellenan recipientes con arena, solución del producto activo, suspensión de huevos-larvas de Meloidogyne incógnita y semillas de lechuga. Las semillas de lechuga germinan y las plantas se desarrollan. Sobre las raíces se desarrollan vesículas.

Al cabo del tiempo deseado se determina en efecto nematicida por medio de la formación de las vesículas en %. En este caso 100 % significa que no se encuentran vesículas; 0 % significa, que el número de vesículas en las plantas tratadas corresponde al de los controles no tratados.

En este ensayo muestran, por ejemplo, una buena compatibilidad los compuestos

siguientes de los ejemplos de obtención:

Tabla A

Nemátodos dañinos para las plantas

Ensayo con Meloidogyne

Productos activos	Concentración de los productos activos en ppm	Actividad en % al cabo de 14d
Ejemplo I-a-1	20	80

Ejemplo B

Ensayo con Phaedon (Tratamiento por pulverización)

Disolvente: 78 Partes en peso de acetona

1,5 Partes en peso de dimetilformamida.

Emulsionante: 0,5 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 emulsionante y se diluye el concentrado con agua, que contiene emulsionante, hasta la concentración deseada.

Se pulverizan hojas de col de la china (*Brassica pekinensis*) con la preparación de producto activo de la concentración deseada y, tras secado, se cubren con larvas del escarabajo de la hoja del rábano rusticano picante (*Phaedon cochleariae*).

Al cabo del tiempo deseado se determina en % el grado de muertes. En este caso 100 % significa que todas las larvas del escarabajo fueron destruidas, 0 % significa que no fue destruida ninguna larva del escarabajo.

En este ensayo muestran, por ejemplo, los compuestos siguientes de los ejemplos de obtención una buena actividad:

Tabla B

Insectos dañinos para las plantas

Ensayo con Phaedon

Productos activos	Concentración de los productos activos en g/ha	Grado de destrucción en % al cabo de 7d
Ejemplo I-a-4	500	100
Ejemplo I-c-8	500	67
Ejemplo I-a-6	100	100
Ejemplo I-a-7	100	100

Ejemplo C

Ensayo con Tetranychus (OP-resistente/tratamiento por inmersión)

Disolvente: 78 Partes en peso de acetona

1,5 Partes en peso de dimetilformamida.

Emulsionante: 0,5 Partes en peso de alquilarilpoliglicoléter.

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

Se tratan por inmersión plantas de judías (*Phaseolus vulgaris*), que están fuertemente atacadas por todos los estados del desarrollo del ácaro de la arañuela roja común (*Tetranychus urticae*), en una preparación del producto activo de la concentración deseada.

Al cabo del tiempo deseado se determina el efecto en %. En este caso significan 100 % que se mataron todos los ácaros de arañuela; 0 % significa que no se mató ningún ácaro de la arañuela.

En este ensayo muestran una buena actividad, por ejemplo, los compuestos siguientes de los ejemplos de obtención:

Tabla C

Ácaros dañinos para las plantas

Ensayo con Tetranychus (OP-resistente/tratamiento por inmersión)

Productos activos	Concentración de los productos activos en g/ha	Grado de destrucción en % al cabo de 5d
Ejemplo I-a-4	500	70
Ejemplo I-a-5	100	90
Ejemplo I-a-6	100	80
Ejemplo I-c-7	500	90
Ejemplo I-c-6	100	70

Ejemplo D

Actividad herbicida en pre-brote

Se disponen semillas de malas hierbas y de plantas de cultivo monocotiledóneas o bien dicotiledóneas en tiestos de fibra de madera en arena arcillosa y se cubren con tierra. Los compuestos de ensayo, formulados a modo de polvos humectables (WP) se aplican a continuación en forma de suspensión acuosa con una cantidad aplicada de agua de aproximadamente 600 litros/ha con adición de un 0,2 % de agente humectante, con dosificaciones variables sobre la superficie de la tierra de cobertura.

Después del tratamiento se disponen los tiestos en el invernadero y se mantienen bajo buenas condiciones de crecimiento para las plantas de ensayo. La evaluación a simple vista de los daños en el brote en las plantas de ensayo se verifica al cabo de un tiempo de ensayo de 3 semanas en comparación con los controles no tratados (efecto herbicida en porcentaje (%): efecto del 100 % = las plantas han muerto; efecto del 0 % =

como las plantas de control).

Ejemplo E

Efecto herbicida en post-brote

Se disponen semillas de malas hierbas y de plantas de cultivo monocotiledóneas o bien dicotiledóneas en tiestos de fibra de madera en arena arcillosa y se cubren con tierra y se cultivan en el invernadero bajo buenas condiciones de crecimiento. Al cabo de 2 a 3 semanas, desde la siembra, se tratan las plantas de ensayo en el estadio de una hoja. Los compuestos de ensayo, formulados a modo de polvos pulverizables (WP) se pulverizan con diversas dosificaciones, con una cantidad de aplicación de agua de aproximadamente 600 litros/ha con adición de un 0,2 % de agente humectante, sobre las partes verdes de las plantas. Al cabo de aproximadamente 3 semanas de tiempo de reposo de las plantas de ensayo en el invernadero bajo condiciones de crecimiento óptimas, se evalúa el efecto de los preparados a simple vista en comparación con los controles no tratados (efecto herbicida en porcentaje (%): efecto del 100 % = las plantas han muerto; efecto del 0 % = como los controles).

Invernadero		g a.i./ha	Avena sativa	Lolium	Setaria	Sinapis
Ejem. I-b-2	Post-brote	320	90	100	100	70
Ejem. I-a-6	Post-brote	320	80	100	100	70
Ejem. I-a-7	Post-brote	320	90	100	100	70

Invernadero		g a.i./ha	Avena sativa	Lolium	Setaria	Stellaria
Ejem. I-a-1	Post-brote	320	90	100	90	70

Invernadero		g a.i./ha	Avena sativa	Lolium	Setaria
Ejem. I-a-5	Post-brote	320	80	90	100
Ejem. I-c-7	Post-brote	320	80	90	100
Ejem. I-c-6	Post-brote	320	80	90	100
Ejem. I-b-1	Post-brote	320	90	90	90
Ejem. I-c-8	Post-brote	320	90	100	100

Invernadero		g a.i./ha	Avena sativa	Lolium	Setaria	Sinapis	Stellaria
Ejem. I-c-8	Post-brote	320	70	80	80	70	-

Invernadero		g a.i./ha	Lolium	Setaria	Stellaria
Ejem. I-a-7	Post-brote	320	100	80	80
Ejem. I-c-6	Post-brote	320	80	80	70

Invernadero		g a.i./ha	Lolium	Setaria	Amaranthus
Ejem. I-b-1	Post-brote	320	100	100	70

Invernadero		g a.i./ha	Lolium	Setaria	Amaranthus	Stellaria
Ejem. I-a-1	Post-brote	320	90	90	100	70

Ejemplo F

Efecto herbicida en post-brote.

Se siembran semillas de malas hierbas o bien de plantas de cultivo, monocotiledóneas o bien dicotiledóneas, en tiestos de fibra de madera o en tiestos de plástico en terreno arenoso embarrado, se cubren con tierra y se cultivan en el invernadero, durante el período de vegetación también al aire libre, fuera del invernadero, bajo buenas condiciones de desarrollo. Al cabo de 2 a 3 semanas, desde la siembra, se tratan las plantas de ensayo, en el estadio de dos a tres hojas. Los compuestos de ensayo, formulados a modo de polvo pulverizable (WP) o de líquido (EC) se pulverizan, a dosis diferentes, con una cantidad de aplicación de agua de aproximadamente 300 l/ha con adición de humectantes (0,2 hasta 0,3 %) sobre las plantas y sobre la superficie del suelo. Al cabo de 3 a 4 semanas, desde el tratamiento de las plantas de ensayo, se evalúa el efecto de los preparados a simple vista en comparación con los controles no tratados (efecto herbicida en porcentaje (%):

efecto del 100 % = las plantas han sido destruidas, efecto del 0 % = como las plantas de control).

Empleo de protectores

Cuando debe ensayarse, adicionalmente, si los protectores pueden mejorar la compatibilidad con las plantas de las substancias de ensayo en las plantas de cultivo, se emplearán las siguientes posibilidades para la aplicación del protector:

- las semillas de las plantas se desinfectan, antes de la siembra, con la substancia protectora (indicaciones de la cantidad de protector en porcentaje con relación al peso de las semillas),
- las plantas de cultivo se pulverizan, antes de la aplicación de las substancias de ensayo, con el protector con una cantidad determinada por hectárea (usualmente 1 día antes de la aplicación de las substancias de ensayo),
- el protector se aplica junto con la substancia de ensayo en forma de mezcla de

tanque (indicaciones de la cantidad de protector en g/ha o como relación con respecto al herbicida).

Mediante la comparación del efecto de las substancias de ensayo sobre las plantas de cultivo, que han sido tratadas con y sin el protector, puede evaluarse en efecto de la substancia protectora.

Ensayos en recipientes con cereales en el invernadero

Mefenpyr 1 día antes de la aplicación del herbicida

Mefenpyr en mezcla de tanque 50 g/ha

	Cantidad aplicada g a.i./ha	Cebada estival observado (%)
I-a-46 de la	100	25
EP-A-835	50	20
243	25	15
	12,5	5
I-a-46	100 – 100	15
+ Mefenpyr	50 + 100	5
	25 + 100	0
	12,5 + 100	0
	Cantidad aplicada g a.i./ha	Cebada estival observado (%)
I-c-2	100	50
	50	20
I-c-2	100 + 50	15
+ Mefenpyr	50 + 50	10

	Cantidad aplicada g a.i./ha	Cebada estival observado (%)
I-b-2		80
	50	40
	25	20
I-b-2	100 + 100	15
+ Mefenpyr	50 + 100	10
	25 + 100	10

	Cantidad aplicada g a.i./ha	Trigo estival observado (%)
I-b-2	100	60
	50	20
I-b-2	100 + 100	10
+ Mefenpyr	50 + 100	10

	Cantidad aplicada g a.i./ha	Cebada estival observado (%)
I-a-4	100	15
I-a-4	100 + 100	0
+ Mefenpyr		

	Cantidad aplicada g a.i./ha	Trigo estival observado (%)
I-a-4	100	30
	50	10
I-a-4	100 + 100	10
+ Mefenpyr	50 + 100	0

	Cantidad aplicada g a.i./ha	Cebada estival observado (%)
I-c-7	100	10
	50	10
I-c-7	100 + 100	0
+ Mefenpyr	50 + 100	0

	Cantidad aplicada g a.i./ha	Trigo estival observado (%)
I-c-7	100	20
	50	10
	25	10
I-c-7	100 + 100	0
+ Mefenpyr	50 + 100	0
	25 + 100	0

	Cantidad aplicada g a.i./ha	Cebada estival observado (%)
I-c-6	100	20
	50	10
	25	5
I-c-6	100 + 100	0
+ Mefenpyr	50 + 100	0
	25 + 100	0

	Cantidad aplicada g a.i./ha	Trigo estival observado (%)
I-c-6	100	15
I-c-6	100 + 100	0
+ Mefenpyr		

	Cantidad aplicada g a.i./ha	Cebada estival observado (%)	Trigo estival observado (%)
I-c-5	100	90	40
	50	60	25
	25	30	25
I-c-5	100 + 100	10	15
+ Mefenpyr	50 + 100	0	0
	25 + 100	0	0

	Cantidad	Trigo estival

	aplicada g a.i./ha	observado (%)
I-b-4	100	10
	50	5
I-b-4 + Mefenpyr	100 + 100	0
	50 + 100	0

	Cantidad aplicada g a.i./ha	Cebada estival observado (%)	Trigo estival observado (%)
I-b-5	100	70	20
	50	20	10
I-b-5 + Mefenpyr	100 + 100	10	5
	50 + 100	0	0

Ejemplo G

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

Insecto de ensayo: Diabrotica balteata – Larvas en el terreno

Disolvente: 7 Partes en peso acetona.

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 emulsionante y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

La preparación del producto activo se riega sobre el terreno. En este caso no juega prácticamente ningún papel la concentración del producto activo en la preparación, lo decisivo es únicamente la cantidad de producto activo por unidad de volumen del terreno, que se indica en ppm (mg/l). Se carga el terreno en tiestos de 0,25

litros y éstos se dejan reposar a 20°C.

Inmediatamente después de la carga se disponen en cada tiesto 5 granos de maíz pregerminados de la variedad YIELD GUARD (marca registrada de Monsanto Comp., USA). Al cabo de 2 días se disponen en los terrenos tratados los insectos de ensayo correspondientes. Al cabo de otros 7 días se determina el grado de actividad del producto activo mediante el recuento de las plantas de maíz desarrolladas (1 planta = 20 % de actividad).

Ejemplo H

Ensayo con Heliothis virescens – tratamiento de plantas transgénicas.

Disolvente: 7 Partes en peso de acetona.

Emulsionante: 1 Parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

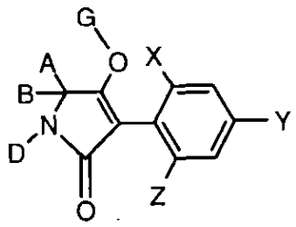
Para la obtención de una preparación conveniente de producto activo se mezcla 1 parte en peso de producto activo con las cantidades indicadas de disolvente y de emulsionante y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

Se tratan brotes de soja (Glycine max) de la variedad Roundup Ready (marca registrada de la firma Monsanto Comp. USA) mediante inmersión en la preparación del producto activo de la concentración deseada y se cubren con la oruga del capullo del tabaco Heliothis virescens, en tanto en cuanto las hojas estén aún húmedas.

Al cabo del tiempo deseado se determina la destrucción de los insectos.

REIVINDICACIONES

1.- Compuestos de la fórmula (I),



(I)

en la que

X significa halógeno,

Y significa alquilo y

Z significa alquilo con 2 a 6 átomos de carbono,

y cuando

G significa hidrógeno (a), entonces se verifica que

A significa hidrógeno, significa alquilo con 2 a 8 átomos de carbono, halógenoalquilo, alcoxialquilo o cicloalquilo, substituido en caso dado,

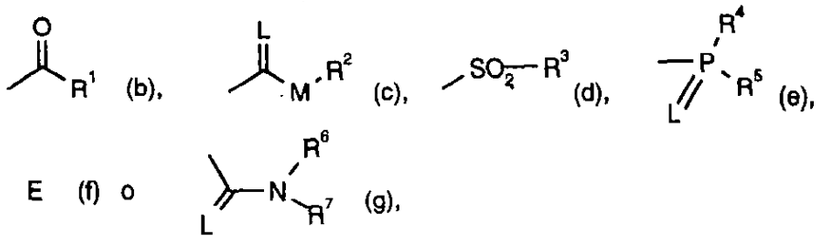
B significa hidrógeno, alquilo o alcoxialquilo,

D significa hidrógeno o significa un resto, en caso dado substituido, de la serie formada por alquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxialquilo, alquiltioalquilo o cicloalquilo, substituido en caso dado,

A y D significan junto con los átomos, con los que están enlazados, un ciclo saturado o insaturado, insubstituido o substituido, que contiene en la parte A,D-, en caso dado, al menos un heteroátomo,

y cuando

G significa uno de los grupos



donde

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

L significa oxígeno o azufre,

M significa oxígeno o azufre,

entonces

R^1 significa alquilo, alquenilo, alcoxialquilo, alquiltioalquilo o polialcoxialquilo substituidos respectivamente, en caso dado, o significa cicloalquilo o heterociclilo substituidos respectivamente, en caso dado, por halógeno, por alquilo o por alcoxi o significa fenilo, fenilalquilo, fenilalquenilo o hetarilo substituidos respectivamente, en caso dado,

R^2 significa alquilo, alquenilo, alcoxialquilo o polialcoxialquilo substituidos respectivamente, en caso dado, por halógeno o significa cicloalquilo, fenilo o bencilo substituidos respectivamente, en caso dado,

R^3, R^4 y R^5 significan, independientemente entre sí, alquilo, alcoxi, alquilamino, dialquilamino, alquiltio, alqueniltio o cicloalquiltio substituidos respectivamente, en caso dado, por halógeno o significan fenilo, bencilo, fenoxi o feniltio substituidos respectivamente, en caso dado,

R^6 y R^7 significan, independientemente entre sí, hidrógeno, significan alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alcoxi, alcoxialquilo substituidos respectivamente, en caso dado, por halógeno, significan fenilo o bencilo substituidos respectivamente, en caso dado o, junto con el átomo de N, con el que están enlazados, significan un ciclo que contienen, en caso dado, oxígeno o azufre,

substituido en caso dado,

A significa hidrógeno, significa alquilo, alquenilo, alcoxialquilo o alquiltioalquilo substituidos respectivamente, en caso dado, por halógeno o significa cicloalquilo substituido, en caso dado,

B significa hidrógeno, alquilo o alcoxialquilo,

D significa hidrógeno o significa un resto, substituido, en caso dado, de la serie formada por alquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxialquilo, alquiltioalquilo, o cicloalquilo substituido, en caso dado, o

A y D significan junto con los átomos, con los que están enlazados, un ciclo saturado o insaturado, insubstituido o substituido, que contiene en la parte A,D-, en caso dado, al menos un heteroátomo.

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

X significa cloro o bromo,

Y significa alquilo con 1 a 3 átomos de carbono,

Z significa etilo, n-propilo o n-butilo,

y cuando

G significa hidrógeno (a),

entonces

A significa hidrógeno, alquilo con 2 a 8 átomos de carbono, halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de halógeno, alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o significa cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono substituido, en caso dado, de una a tres veces por halógeno, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono,

B significa hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono o alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

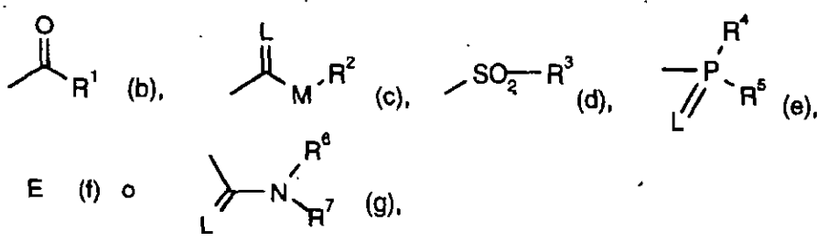
D significa hidrógeno, significa alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alquenilo con 1 a

8 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono-alquilo con 2 a 4 átomos de carbono o alquiltio con 1 a 6 átomos de carbono-alquilo con 2 a 4 átomos de carbono substituidos respectivamente, en caso dado, de una a tres veces por halógeno, significa cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono substituido en caso dado, de una a tres veces por halógeno, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o por halógenoalquilo con 1 a 2 átomos de carbono,

A y D significan conjuntamente un grupo alcanodiilo con 3 a 6 átomos de carbono o un grupo alquenodiilo con 3 a 6 átomos de carbono, en los que está reemplazado respectivamente, en caso dado, un grupo metileno por oxígeno o por azufre y que están substituidos, respectivamente, en caso dado, de una a dos veces por halógeno, por hidroxi, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o por otro grupo alcanodiilo con 3 a 6 átomos de carbono, alquenodiilo con 3 a 6 átomos de carbono o alcanodiendiilo con 4 a 6 átomos de carbono, que forman otro anillo sobrecondensado,

y cuando

G significa uno de los grupos



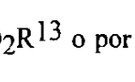
en los que

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

L significa oxígeno o azufre y

M significa oxígeno o azufre,

entonces,

R^1 significa alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, alquenilo con 2 a 20 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono-alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alquiltio con 1 a 6 átomos de carbono-alquilo con 1 a 6 átomos de carbono o poli-alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, substituidos respectivamente, en caso dado, de una a siete veces por halógeno, de una a dos veces por ciano, monosubstituidos por COR^{13}, por C=N-OR^{13}, por CO_2R^{13} o por  o significa cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono substituido, en caso dado, de una a tres veces por halógeno, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, en el cual están reemplazados, en caso dado, uno o dos grupos metileno, no directamente contiguos, por oxígeno y/o por azufre,

significa fenilo, fenil-alquilo con 1 a 2 átomos de carbono o fenil-alquenilo con 1 a 2 átomos de carbono, substituidos en caso dado, respectivamente, de una a tres veces, por halógeno, por ciano, por nitro, por alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenoalquilo con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenoalcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, por alquiltio con 1 a 6 átomos de carbono, por alquilsulfinilo con 1 a 6 átomos de carbono o por alquilsulfonilo con 1 a 6 átomos de carbono,

significa hetarilo con 5 o 6 miembros, substituido, en caso dado, de una a dos veces por halógeno o por alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, con uno o dos heteroátomos de la serie formada por oxígeno, azufre y nitrógeno,

R^2 significa alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, alquenilo con 2 a 20 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono-alquilo con 2 a 6 átomos de carbono o poli-alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono-alquilo con 2 a 6 átomos de carbono, substituidos respectivamente, en caso dado, de una a tres veces por halógeno,

significa cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono substituido, en caso dado, de una a dos veces por halógeno, por alquilo con 1 a 6 átomos de carbono o por alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono o

significa fenilo o bencilo substituidos respectivamente, en caso dado, de una a tres veces por halógeno, por ciano, por nitro, por alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenoalquilo con 1 a 6 átomos de carbono o por halógenoalcoxi con 1 a 6 átomos de carbono,

R^3 significa alquilo con 1 a 8 átomos de carbono substituido, en caso dado, una o varias veces por halógeno o significa fenilo o bencilo substituidos respectivamente, en caso dado, de una a dos veces por halógeno, por alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, por ciano o por nitro,

R^4 y R^5 significan, independientemente entre sí, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, alquilamino con 1 a 8 átomos de carbono, di-(alquilo con 1 a 8 átomos de carbono)amino, alquiltio con 1 a 8 átomos de carbono o alqueniltio con 2 a 8 átomos de carbono, substituidos respectivamente, en caso dado, de una a tres veces por halógeno o significan fenilo, fenoxi o feniltio, substituidos respectivamente, en caso dado, de una a tres veces por halógeno, por nitro, por ciano, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, por alquiltio con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquiltio con 1 a 4 átomos de carbono, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

R^6 y R^7 significan, independientemente entre sí, hidrógeno, significan alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, alquenilo con 3 a 8 átomos de carbono o alcoxi con 1 a 8

átomos de carbono-alquilo con 2 a 8 átomos de carbono, substituidos respectivamente, en caso dado, de una a tres veces por halógeno, significan fenilo o bencilo, substituidos respectivamente, en caso dado, de una a tres veces por halógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, por halógenoalquilo con 1 a 8 átomos de carbono o por alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, o en conjunto significan un resto alquileno con 3 a 6 átomos de carbono substituido, en caso dado, de una a dos veces por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, en el cual está reemplazado, en caso dado, un grupo metileno por oxígeno o por azufre,

R^{13} significa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alquenilo con 3 a 6 átomos de carbono, alquinilo con 3 a 6 átomos de carbono o alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 2 a 4 átomos de carbono, substituidos respectivamente, en caso dado, de una a tres veces por halógeno, o significa cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, substituido en caso dado, de una a dos veces por halógeno, por alquilo con 1 a 2 átomos de carbono o por alcoxi con 1 a 2 átomos de carbono, en el que están reemplazados, en caso dado, uno o dos grupos metileno, no directamente contiguos, por oxígeno,

o significa fenilo o fenil-alquilo con 1 a 2 átomos de carbono, substituidos respectivamente, en caso dado, de una a dos veces por halógeno, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, por ciano o por nitro,

$R^{13'}$ significa hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono o alquenilo con 3 a 6 átomos de carbono,

A significa hidrógeno, significa alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alquenilo con 2 a 8 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o alquiltio con 1 a 6 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de

carbono, substituidos respectivamente, en caso dado, de una a tres veces por halógeno, significa cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono substituido, en caso dado, de una a tres veces por halógeno, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono,

B significa hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono o alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 2 átomos de carbono,

D significa hidrógeno, significa alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alquenilo con 1 a 8 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono-alquilo con 2 a 4 átomos de carbono o alquiltio con 1 a 6 átomos de carbono-alquilo con 2 a 4 átomos de carbono, substituidos respectivamente, en caso dado, de una a tres veces por halógeno, significa cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono substituido, en caso dado, de una a tres veces por halógeno, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o por halógenoalquilo con 1 a 2 átomos de carbono,

A y D significan conjuntamente un grupo alcanodiilo con 3 a 6 átomos de carbono o un grupo alquenodiilo con 3 a 6 átomos de carbono, en los que está reemplazado, respectivamente, en caso dado, un grupo metileno por oxígeno o por azufre y que están substituidos respectivamente, en caso dado, de una a dos veces por halógeno, por hidroxi, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, o por otro grupo alcanodiilo con 3 a 6 átomos de carbono, alquenodiilo con 3 a 6 átomos de carbono o alcanodiendiilo con 4 a 6 átomos de carbono, que forman un anillo sobrecondensado.

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

X significa cloro o bromo,

Y significa metilo o etilo,

Z significa etilo o n-propilo,

y cuando

G significa hidrógeno (a), entonces

A significa hidrógeno, significa alquilo con 2 a 6 átomos de carbono, halógenoalquilo con 1 a 2 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono o significa cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono substituido, en caso dado, de una dos veces por flúor, por cloro, por alquilo con 1 a 2 átomos de carbono o por alcoxi con 1 a 2 átomos de carbono,

B significa hidrógeno, alquilo con 1 a 2 átomos de carbono o alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 2 átomos de carbono,

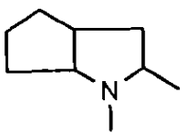
D significa hidrógeno,

D significa, también, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alquenilo con 3 a 6 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 2 a 3 átomos de carbono o alquiltio con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 2 a 3 átomos de carbono, substituidos respectivamente, en caso dado, de una a tres veces, por flúor o por cloro, significa cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono substituido, en caso dado, de una a dos veces por flúor, por cloro, por alquilo con 1 a 2 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 2 átomos de carbono o por triflúormetilo, con la condición de que entonces

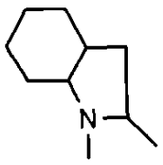
A significa únicamente hidrógeno o alquilo con 1 a 3 átomos de carbono,

A y D significan conjuntamente un grupo alcanodiilo con 3 a 5 átomos de carbono, en el que está reemplazado, en caso dado, un grupo metileno por oxígeno o por azufre y que está substituido, en caso dado, de una a dos veces por alquilo con 1 a 2 átomos de carbono o por alcoxi con 1 a 2 átomos de carbono,

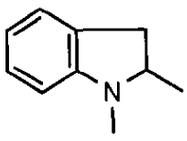
o A y D significan junto con los átomos, con los que están enlazados, uno de los grupos AD-1 hasta AD-10



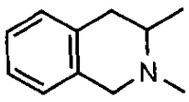
AD-1



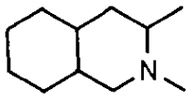
AD-2



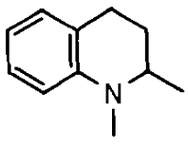
AD-3



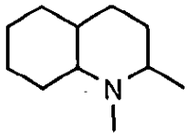
AD-4



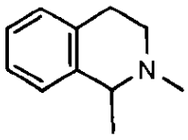
AD-5



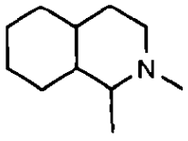
AD-6



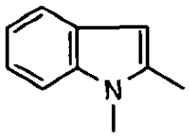
AD-7



AD-8



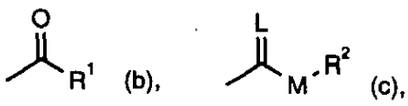
AD-9



AD-10

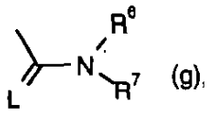
y cuando

G significa uno de los grupos



(b), (c), (d), (e),

E (f) o



(g),

en los que

E significa un equivalente de ión metálico o un ión amonio.

L significa oxígeno o azufre y

M significa oxígeno o azufre,

entonces,

R^1 significa alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, alquenilo con 2 a 10 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 2 átomos de carbono, alquiltio con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 2 átomos de carbono o poli-alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono-alquilo con 1 a 2 átomos de carbono, substituidos respectivamente, en caso dado, de una a cinco veces por flúor o por cloro, una vez por ciano, una vez por CO-R^{13}, por C=N-OR^{13} o por CO_2R^{13} o significa cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono substituido, en caso dado, de una a dos veces por flúor, por cloro, por alquilo con 1 a 2 átomos de carbono o por alcoxi con 1 a 2 átomos de carbono, en el que están reemplazados, en caso dado, uno o dos grupos metileno, no directamente contiguos, por oxígeno,

significa fenilo o bencilo, substituidos respectivamente, en caso dado, de una a dos veces por flúor, por cloro, por bromo, por ciano, por nitro, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alquiltio con 1 a 4 átomos de carbono, por alquilsulfinilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilo con 1 a 2 átomos de carbono o por halógenoalcoxi con 1 a 2 átomos de carbono,

significa pirazolilo, tiazolilo, piridilo, pirimidilo, furanilo o tienilo substituidos respectivamente, en caso dado, de una a dos veces por flúor, por cloro, por bromo o por alquilo con 1 a 2 átomos de carbono,

R^2 significa alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, alquenilo con 2 a 10 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 2 a 4 átomos de carbono o poli-alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, substituidos respectivamente, en caso dado, de una a tres veces, por flúor o por

cloro,

significa cicloalquilo con 3 a 7 átomos de carbono monosubstituido, en caso dado, por alquilo con 1 a 2 átomos de carbono o por alcoxi con 1 a 2 átomos de carbono o

significa fenilo o bencilo, substituidos respectivamente, en caso dado, de una a dos veces por flúor, por cloro, por bromo, por ciano, por nitro, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por metoxi, por triflúormetilo o por triflúormetoxi.

R^3 significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono substituido, en caso dado, de una a tres veces, por flúor o por cloro o significa fenilo o bencilo monosubstituidos respectivamente, en caso dado, por flúor, por cloro, por bromo, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, por triflúormetilo, por triflúormetoxi, por ciano o por nitro,

R^4 y R^5 significan, independientemente entre sí, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, alquilamino con 1 a 6 átomos de carbono, di-(alquilo con 1 a 6 átomos de carbono)amino, alquiltio con 1 a 6 átomos de carbono o alqueniltio con 3 a 4 átomos de carbono, substituidos respectivamente, en caso dado, de una a tres veces por flúor o por cloro, o significan fenilo, fenoxi o feniltio substituidos respectivamente, en caso dado, de una a dos veces por flúor, por cloro, por bromo, por nitro, por ciano, por alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono, por triflúormetoxi, por alquiltio con 1 a 3 átomos de carbono, por alquilo con 1 a 3 átomos de carbono o por flúormetilo,

R^6 y R^7 significan, independientemente entre sí, hidrógeno, significan alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, alquenilo con 3 a 6 átomos de carbono o alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono-alquilo con 2 a 6 átomos de carbono, substituidos respectivamente, en caso dado, de una a tres veces por flúor o por cloro,

significan fenilo substituido, en caso dado, de una a dos veces por flúor, por cloro, por bromo, por triflúormetilo, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o conjuntamente significan un resto alquileno con 5 a 6 átomos de carbono substituido, en caso dado, de una a dos veces por metilo, en el que está reemplazado, en caso dado, un grupo metileno por oxígeno,

R^{13} significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alquenilo con 3 a 4 átomos de carbono, alquinilo con 3 a 4 átomos de carbono o alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 2 a 3 átomos de carbono o cicloalquilo con 3 a 4 átomos de carbono, en el que está reemplazado un grupo metileno por oxígeno,

A significa hidrógeno, significa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alquenilo con 2 a 6 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono o alquiltio con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, substituidos respectivamente, en caso dado, de una a tres veces por flúor o por cloro o significa cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono substituido, en caso dado, de una a dos veces por flúor, por cloro, por alquilo con 1 a 2 átomos de carbono o por alcoxi con 1 a 2 átomos de carbono,

B significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 2 átomos de carbono,

D significa hidrógeno o

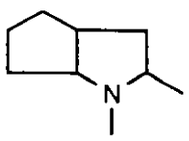
D significa, también, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alquenilo con 3 a 6 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 2 a 3 átomos de carbono o alquiltio con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 2 a 3 átomos de carbono, substituidos respectivamente, en caso dado, de una a tres veces por flúor o por cloro, significa cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono substituido, en caso dado, de una a dos veces por flúor, por cloro, por alquilo con 1 a 2 átomos de

carbono, por alcoxi con 1 a 2 átomos de carbono o por triflúormetilo, con la condición de que entonces

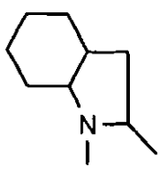
A significa únicamente hidrógeno o alquilo con 1 a 3 átomos de carbono,

A y D significan conjuntamente un grupo alcanodiilo con 3 a 5 átomos de carbono, en el que está reemplazado, en caso dado, un grupo metileno por oxígeno o por azufre y que está substituido, en caso dado, de una a dos veces, por alquilo con 1 a 2 átomos de carbono o por alcoxi con 1 a 2 átomos de carbono,

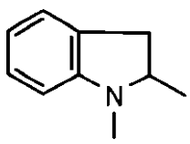
o A y D significan junto con los átomos, con los que están enlazados, uno de los grupos AD-1 hasta AD-10



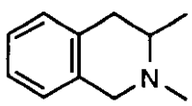
AD-1



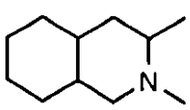
AD-2



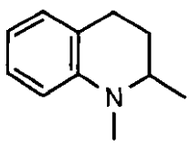
AD-3



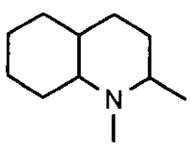
AD-4



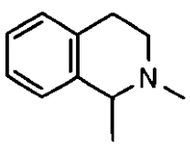
AD-5



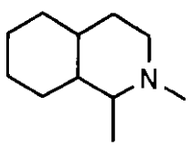
AD-6



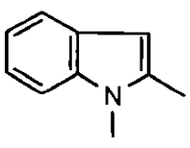
AD-7



AD-8



AD-9



AD-10

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

X significa cloro o bromo,

Y significa metilo,

Z significa etilo,

y cuando

G significa hidrógeno (a), entonces

A significa hidrógeno, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, terc.-butilo, triflúormetilo, ciclopropilo, ciclopentilo o ciclohexilo,

B significa hidrógeno, metilo o etilo,

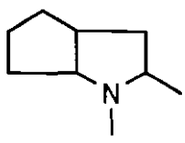
D significa hidrógeno,

D significa, también, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec.-butilo, iso-butilo, ciclopropilo, ciclopentilo o ciclohexilo, con la condición de que entonces

A significa únicamente hidrógeno, metilo o etilo,

A y D significan conjuntamente un grupo alcanodiilo con 3 a 4 átomos de carbono, en el que está reemplazado respectivamente, en caso dado, un grupo metileno por oxígeno o por azufre y que está substituido, en caso dado, de una a dos veces por metilo,

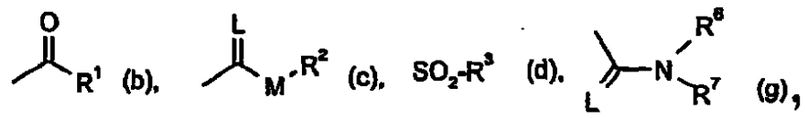
o A y D significan junto con los átomos, con los que están enlazados, el grupo siguiente:



AD-1

y cuando

G significa uno de los grupos



en los que

L significa oxígeno y

M significa oxígeno o azufre,

entonces

R^1 significa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alquenilo con 2 a 6 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 2 átomos de carbono-alquilo con 1 a 2 átomos de carbono, alquiltio con 1 a 2 átomos de carbono-alquilo con 1 a 2 átomos de carbono, poli-alcoxi con 1 a 2 átomos de carbono-alquilo con 1 a 2 átomos de carbono, substituidos respectivamente, en caso dado, de una a tres veces, por flúor o por cloro o significa ciclopropilo, ciclopentilo o ciclohexilo monosubstituidos respectivamente, en caso dado, por flúor, por cloro, por metilo, por etilo o por metoxi,

significa fenilo monosubstituido, en caso dado, por flúor, por cloro, por bromo, por ciano, por nitro, por metilo, por etilo, por n-propilo, por i-propilo, por metoxi, por etoxi, por metiltio, por etiltio, por metilsulfinilo, por etilsulfinilo, por metilsulfonilo, por etilsulfonilo, por triflúormetilo o por triflúormetoxi,

significa furanilo, tienilo o piridilo, monosubstituidos respectivamente, en caso dado, por cloro, por bromo o por metilo,

R^2 significa alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alquenilo con 2 a 6 átomos de carbono o alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono-alquilo con 2 a 3 átomos de carbono, ciclopentilo o ciclohexilo,

o significa fenilo o bencilo, monosubstituidos respectivamente, en caso dado, por flúor, por cloro, por bromo, por ciano, por nitro, por metilo, por metoxi, por triflúormetilo o por triflúormetoxi,

R^3 significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, substituido en caso dado de una a tres veces por flúor o por cloro o significa fenilo o bencilo, monosubstituidos en caso dado, por flúor, por cloro, por bromo, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, por triflúormetilo, por triflúormetoxi, por ciano o por nitro,

R^6 significa hidrógeno, significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono o alilo, significa fenilo, monosubstituido en caso dado, por flúor, por cloro, por bromo, por metilo, por metoxi o por triflúormetilo,

R^7 significa metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo o alilo,

R^6 y R^7 significan conjuntamente un resto alquileno con 5 a 6 átomos de carbono, en el que está reemplazado, en caso dado, un grupo metileno por oxígeno,

A significa hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, terc.-butilo, triflúormetilo, ciclopropilo, ciclopentilo o ciclohexilo,

B significa hidrógeno, metilo o etilo,

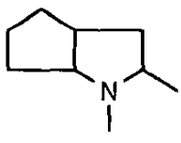
D significa hidrógeno,

D significa, también, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec.-butilo, iso-butilo, ciclopropilo, ciclopentilo o ciclohexilo, con la condición de que entonces

A significa únicamente hidrógeno, metilo o etilo,

A y D significan conjuntamente un grupo alcanodiilo con 3 a 4 átomos de carbono, en el que está reemplazado, en caso dado, un grupo metileno por oxígeno o por azufre y que está substituido, en caso dado, de una a dos veces por metilo

o A y D junto con los átomos, con los que están enlazados, significan el grupo siguiente:



AD-1

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

X significa bromo,

Y significa metilo,

Z significa etilo,

y cuando

G significa hidrógeno (a), entonces

A significa hidrógeno, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, terc.-butilo o ciclopropilo,

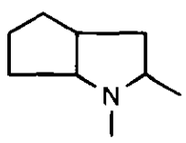
B significa hidrógeno, metilo o etilo,

D significa hidrógeno,

D significa, también, metilo, etilo o ciclopropilo, con la condición de que entonces

A significa únicamente hidrógeno, metilo o etilo,

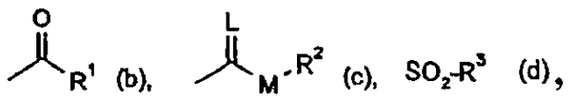
A y D significan conjuntamente un grupo alcanodiilo con 3 a 4 átomos de carbono, o A y D junto con los átomos, con los que están enlazados, significan el grupo siguiente:



AD-1

y cuando

G significa uno de los grupos



(b), (c), SO_2-R^3 (d),

en los que

L significa oxígeno y

M significa oxígeno,

entonces

R^1 significa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono o alcoxi con 1 a 2 átomos de carbono-alquilo con 1 a 2 átomos de carbono, substituidos respectivamente, en caso dado, de una a tres veces, por flúor o por cloro,

R^2 significa alquilo con 1 a 8 átomos de carbono,

R^3 significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

A significa hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, terc.-butilo o ciclopropilo,

B significa hidrógeno, metilo o etilo,

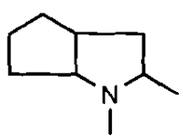
D significa hidrógeno,

D significa, también, metilo, etilo o ciclopropilo, con la condición de que entonces

A significa únicamente hidrógeno, metilo o etilo,

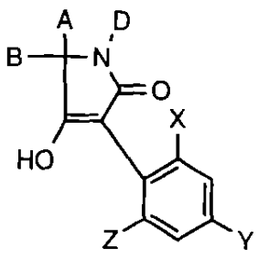
A y D significan conjuntamente un grupo alcanodiilo con 3 a 4 átomos de carbono o

A y D significan junto con los átomos, con los que están enlazados, el grupo siguiente



AD-1

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

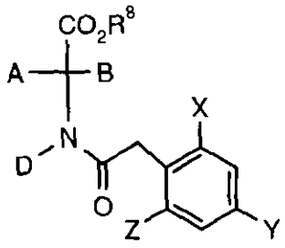


(I-a)

en la que

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

(A) se condensan intramolecularmente los compuestos de la fórmula (II),



(II)

en la que

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

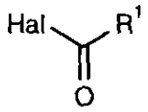
y

R^8 significa alquilo,

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

(B) para la obtención de los compuestos de la fórmula (I-b), anteriormente indicada, en la que A, B, D, R^1, X, Y y Z tienen los significados anteriormente indicados, se hacen reaccionar compuestos de la fórmula anteriormente indicada (I-a), en la que A, B, D, X, Y y Z tienen los significados anteriormente indicados,

α) con halogenuros de acilo de la fórmula (III),



(III)

en la que

R^1 tiene el significado anteriormente indicado y

Hal significa halógeno

o

ß) con anhídridos de ácidos carboxílicos de la fórmula (IV)

$$\mathbf{R^1\text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}R^1} \qquad \mathbf{(IV)}$$

en la que

R^1 tiene el significado anteriormente indicado,

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

(C) para la obtención de los compuestos de la fórmula (I-c), anteriormente indicada, en la que A, B, D, R^2, M, X, Y y Z tienen los significados anteriormente indicados y L significa oxígeno, se hacen reaccionar compuestos de la fórmula, anteriormente indicada (I-a), en la que A, B, D, X, Y y Z tienen los significados anteriormente indicados, respectivamente

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

$$R^2\text{-M-CO-Cl} \qquad \textbf{(V)}$$

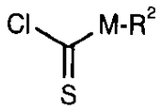
en la que

R^2 y M tienen los significados anteriormente indicados,

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

(D) para la obtención de los compuestos de la fórmula (I-c), anteriormente indicada, en la que A, B, D, R^2, M, X, Y y Z tienen los significados anteriormente indicados y L significa azufre, se hacen reaccionar compuestos de la fórmula, anteriormente indicada, (I-a), en la que A, B, D, X, Y y Z tienen los significados anteriormente indicados, respectivamente

α) con ésteres del ácido cloromonotiofórmico o con ésteres del ácido cloroditiofórmico de la fórmula (VI)



(VI)

en la que

M y R^2 tienen los significados anteriormente indicados,

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

o

β) con sulfuro de carbono y, a continuación, con compuestos de la fórmula (VII),

$$R^2\text{-Hal} \qquad \textbf{(VII)}$$

en la que

R^2 tiene el significado anteriormente indicado y

Hal significa cloro, bromo o yodo,

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

(E) para la obtención de los compuestos de la fórmula (I-d), anteriormente indicada, en la que A, B, D, R^3, X, Y y Z tienen los significados anteriormente indicados, se hacen reaccionar compuestos de la fórmula anteriormente indicada (I-a), en la que A, B, D, X, Y y Z tienen los significados anteriormente indicados, respectivamente

con cloruros de sulfonilo de la fórmula (VIII)

$$R^3\text{-}SO_2\text{-Cl} \qquad \textbf{(VIII)}$$

en la que

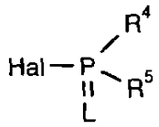
R^3 tiene el significado anteriormente indicado,

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

(F) para la obtención de los compuestos de la fórmula (I-e), anteriormente indicada, en la que A, B, D, L, R^4, R^5, X, Y y Z tienen los significados anteriormente indicados, se hacen reaccionar compuestos de la fórmula, anteriormente indicada (I-a), en la que A, B, D, X, Y y Z tienen los significados anteriormente indicados,

respectivamente

con compuestos del fósforo de la fórmula (IX)



(IX)

en la que

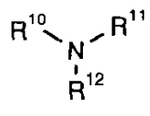
L, R^4 y R^5 tienen los significados anteriormente indicados y

Hal significa halógeno,

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

(G) para la obtención de los compuestos de la fórmula (I-f), anteriormente indicada, en la que A, B, D, E, X, Y y Z tienen los significados anteriormente indicados, se hacen reaccionar compuestos de la fórmula (I-a), en los que A, B, D, X, Y y Z tienen los significados anteriormente indicados, respectivamente

con compuestos metálicos o con aminas de las fórmulas (X) u (XI)



$Me(OR^{11})_t$ (X) **(XI)**

en las que

Me significa un metal monovalente o divalente,

t significa el número 1 o 2 y

R^{10}, R^{11}, R^{12} significan, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo,

en caso dado en presencia de un diluyente,

(H) para la obtención de los compuestos de la fórmula (I-g), anteriormente indicada, en la que A, B, D, L, R^6, R^7, X, Y y Z tienen los significados anteriormente indicados, se hacen reaccionar compuestos de la fórmula anteriormente indicada

(I-a), en la que A, B, D, X, Y y Z tienen los significados anteriormente indicados, respectivamente

α) con isocianatos o con isotiocianatos de la fórmula (XII)

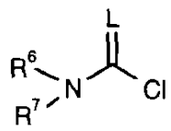
$$R^6\text{-}N{=}C{=}L \qquad \textbf{(XII)}$$

en la que

R^6 y L tienen los significados anteriormente indicados,

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

ß) con cloruros del ácido carbámico o con cloruros del ácido tiocarbámico de la fórmula (XIII)



(XIII)

en la que

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

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

7.- Empleo de compuestos de la fórmula (I), según la reivindicación 1, para la obtención de agentes pesticidas y/o herbicidas.

8.- Agentes pesticidas y/o herbicidas, caracterizados porque tienen un contenido en, al menos, un compuesto de la fórmula (I), según la reivindicación 1.

9.- Procedimiento para la lucha contra las pestes animales y/o contra el crecimiento indeseable de las plantas, caracterizado porque se dejan actuar compuestos de la fórmula (I), según la reivindicación 1, sobre las pestes y/o sobre su medio ambiente.

10.- Empleo de compuestos de la fórmula (I), según la reivindicación 1, para la

lucha contra las pestes animales y/o contra el crecimiento indeseable de las plantas.

11.- Procedimiento para la obtención de agentes pesticidas y/o herbicidas, caracterizado porque se mezclan compuestos de la fórmula (I), según la reivindicación 1, con agentes extendedores y/o con productos tensioactivos.

12.- Agentes, que tienen un contenido activo de una combinación de productos activos, que abarca,

(a') al menos un cetoenol cíclico, substituido, de la fórmula (I), según la reivindicación 1, en la que A, B, D, G, X, Y y Z tienen el significado anteriormente indicado y/o al menos un compuesto de la fórmula I-1-a-45, I-1-a-46, I-1-b-73

y

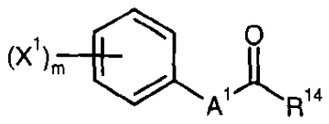
(b') al menos un compuesto mejorador de la compatibilidad para con las plantas de cultivo del grupo siguiente de compuestos:

4-dicloroacetil-1-oxa-4-aza-spiro[4.5]-decano (AD-67, MON-4660), 1-dicloroacetil-hexahidro-3,3,8a-trimetilpirrolo[1,2-a]-pirimidin-6(2H)-ona (Dicyclonon, BAS-145138), 4-dicloroacetil-3,4-dihidro-3-metil-2H-1,4-benzoxazina (Benoxacor), 5-cloro-quinolin-8-oxi-acetato de-(1-metil-hexilo) (Cloquintocet-mexilo -véanse también los compuestos emparentados en las EP-A-86750, EP-A-94349, EP-A-191736, EP-A-492366), 3-(2-cloro-bencil)-1-(1-metil-1-fenil-etil)-urea (Cumyluron), α-(cianometoxiimino)-fenilacetonitrilo (Cyometrinil), ácido 2,4-dicloro-fenoxiacético (2,4-D), ácido 4-(2,4-dicloro-fenoxi)-butírico (2,4-DB), 1-(1-metil-1-fenil-etil)-3-(4-metil-fenil)-urea (Daimuron, Dymron), ácido 3,6-dicloro-2-metoxi-benzoico (Dicamba), piperidin-1-tiocarboxilato de S-1-metil-1-fenil-etilo (Dimepiperate), 2,2-dicloro-N-(2-oxo-2-(2-propenilamino)-etil)-N-(2-propenil)-acetamida (DKA-24), 2,2-dicloro-N,N-di-2-propenil-acetamida (Dichlormid), 4,6-dicloro-2-fenil-pirimidina (Fenclorim), 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-triclorometil-1H-1,2,4-triazol-3-carboxilato de etilo (Fenchlorazole-etilo

-véanse también los compuestos emparentados en EP-A-174562 y EP-A-346620), 2-cloro-4-triflúormetil-tiazol-5-carboxilato de fenilmetilo (Flurazole), 4-cloro-N-(1,3-dioxolan-2-il-metoxi)-α-triflúor-acetofenonoxima (Fluxofenim), 3-dicloroacetil-5-(2-furanil)-2,2-dimetil-oxazolidina (Furilazole, MON-13900), etil-4,5-dihidro-5,5-difenil-3-isoxazolcarboxilato (Isoxadifen-etilo -véanse también los compuesto emparentados en WO-A-95/07897), 1-(etoxicarbonil)-etil-3,6-dicloro-2-metoxibenzoato (Lactidichlor), ácido (4-cloro-o-toliloxi)-acético (MCPA), ácido 2-(4-cloro-o-toliloxi)-propiónico (Mecoprop), dietil-1-(2,4-dicloro-fenil)-4,5-dihidro-5-metil-1H-pirazol-3,5-dicarboxilato (Mefenpyr-dietilo -véanse también los compuestos emparentados en WO-A-91/07874), 2-diclorometil-2-metil-1,3-dioxolano (MG-191), 2-propenil-1-oxa-4-azaspiro[4.5]decano-4-carboditioato (MG-838), anhídrido del ácido 1,8-naftalínico, α-(1,3-dioxolan-2-il-metoxiimino)-fenilacetonitrilo (Oxabetrinil), 2,2-dicloro-N-(1,3-dioxolan-2-il-metil)-N-(2-propenil)-acetamida (PPG-1292), 3-dicloroacetil-2,2-dimetil-oxazolidina (R-28725), 3-dicloroacetil-2,2,5-trimetil-oxazolidina (R-29148), ácido 4-(4-cloro-o-tolil)-butírico, ácido 4-(4-cloro-fenoxi)-butírico, ácido difenilmetoxiacético, difenilmetoxiacetato de metilo, difenilmetoxiacetato de etilo, 1-(2-cloro-fenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-carboxilato de metilo, 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-metil-1H-pirazol-3-carboxilato de etilo, 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-isopropil-1H-pirazol-3-carboxilato de etilo, 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-(1,1-dimetil-etil)-1H-pirazol-3-carboxilato de etilo, 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-carboxilato de etilo (véanse también los compuestos emparentados en EP-A-269806 y EP-A-333131), 5-(2,4-dicloro-bencil)-2-isoxazolin-3-carboxilato de etilo, 5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxilato de etilo, 5-(4-flúor-fenil)-5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxilato de etilo (véanse también los compuestos emparentados en WO-A-91/08202), 5-cloro-quinolin-8-oxi-acetato de (1,3-dimetil-but-1-ilo), 5-cloro-quinolin-8-oxi-acetato de 4-aliloxi-butilo, 5-cloro-quinolin-8-oxi-acetato de 1-aliloxi-prop-2-ilo, 5-cloro-quinoxalin-8-oxi-acetato de metilo, 5-cloro-quinolin-8-oxi-acetato de

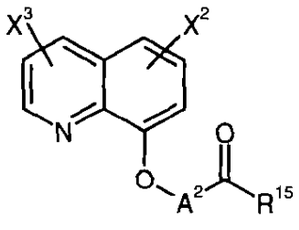
etilo, 5-cloro-quinoxalin-8-oxi-acetato de alilo, 5-cloro-quinolin-8-oxi-acetato de 2-oxo-prop-1-ilo, 5-cloro-quinolin-8-oxi-malonato de dietilo, 5-cloro-quinoxalin-8-oxi-malonato de dialilo, 5-cloro-quinolin-8-oxi-malonato de dietilo (véanse también los compuestos emparentados en EP-A-582198), ácido 4-carboxi-croman-4-il-acético (AC-304415, véase la EP-A-613618), ácido 4-cloro-fenoxi-acético, 3,3'-dimetil-4-metoxi-benzofenona, 1-bromo-4-clorometilsulfonil-benceno, 1-[4-(N-2-metoxibenzoil-sulfamoil)-fenil]-3-metil-urea (alias N-(2-metoxi-benzoil)-4-[(metilamino-carbonil)-amino]-bencenosulfonamida), 1-[4-(N-2-metoxibenzoil-sulfamoil)-fenil]-3,3-dimetil-urea, 1-[4-(N-4,5-dimetilbenzoilsulfamoil)-fenil]-3-metil-urea, 1-[4-(N-naftilsulfamoil)-fenil]-3,3-dimetil-urea, N-(2-metoxi-5-metil-benzoil)-4-(ciclopropilamino-carbonil)-bencenosulfonamida,

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



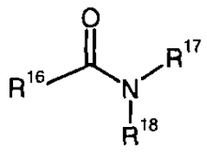
(IIa)

o de la fórmula general (IIb)



(IIb)

o de la fórmula (IIc)

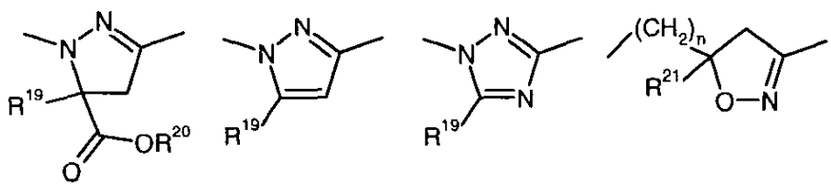


(IIc)

donde

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

A^1 significa uno de los agrupamientos heterocíclicos divalentes esquematizados a continuación,



n significa un número 0, 1, 2, 3, 4 o 5,

A^2 significa alcanodiilo con 1 o 2 átomos de carbono substituido, en caso dado, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y/o por alcoxi-carbonilo con 1 a 4 átomos de carbono y/o por alqueniloxi-carbonilo con 1 a 4 átomos de carbono,

R^{14} significa hidroxi, mercapto, amino, alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, alquiltio con 1 a 6 átomos de carbono, alquilamino con 1 a 6 átomos de carbono o di-(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)-amino,

R^{15} significa hidroxi, mercapto, amino, alcoxi con 1 a 7 átomos de carbono, alqueniloxi con 1 a 6 átomos de carbono, alqueniloxi con 1 a 6 átomos de carbono-alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, alquiltio con 1 a 6 átomos de carbono, alquilamino con 1 a 6 átomos de carbono o di-(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)-amino,

R^{16} significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono substituido, en caso dado, por flúor, por cloro y/o por bromo,

R^{17} significa hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alquenilo con 2 a 6 átomos de carbono o alquinilo con 2 a 6 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, dioxolanilo-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, furilo, furil-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, tienilo, tiazolilo, piperidinilo, substituidos, respectivamente, en caso dado por flúor, por cloro y/o por bromo, o significa fenilo substituido, en caso dado, por

flúor, por cloro y/o por bromo o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

R^{18} significa hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alquenilo con 2 a 6 átomos de carbono o alquinilo con 2 a 6 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, dioxolanilo-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, furilo, furil-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, tienilo, tiazolilo, piperidinilo, substituidos respectivamente, en caso dado, por flúor, por cloro y/o por bromo, o fenilo substituido, en caso dado, por flúor, por cloro y/o por bromo o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, R^{17} y R^{18} significan también, conjuntamente, alcanodiilo con 3 a 6 átomos de carbono u oxaalcanodiilo con 2 a 5 átomos de carbono substituidos respectivamente, en caso dado, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por fenilo, por furilo, por un anillo bencénico anillado o por dos substituyentes que forman, junto con el átomo de carbono, con el que están enlazados, un carboxiciclo con 5 o 6 miembros,

R^{19} significa hidrógeno, ciano, halógeno, o significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono o fenilo substituidos respectivamente, en caso dado, por flúor, por cloro y/o por bromo,

R^{20} significa hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono o tri-(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)-sililo substituidos, en caso dado, por hidroxi, por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono,

R^{21} significa hidrógeno, ciano, halógeno, o significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono o fenilo substituidos respectivamente, en caso dado, por flúor, por cloro y/o por bromo,

X^1 significa nitro, ciano, halógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de

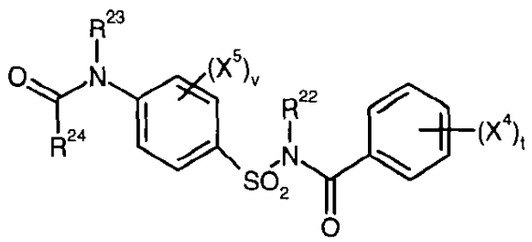
carbono o halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono,

X^2 significa hidrógeno, ciano, nitro, halógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono,

X^3 significa hidrógeno, ciano, nitro, halógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono,

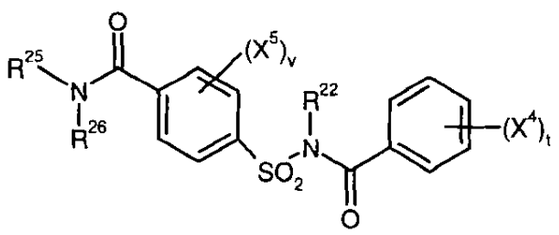
y/o los compuestos definidos a continuación por medio de las fórmulas generales,

de la fórmula general (IId)



(IId)

o de la fórmula general (IIe)



(IIe)

donde

t significa un número 0, 1, 2, 3, 4 o 5,

v significa un número 0, 1, 2, 3, 4 o 5,

R^{22} significa hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

R^{23} significa hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

R^{24} significa hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, alquiltio con 1 a 6 átomos de carbono, alquilamino con 1 a 6 átomos de

carbono o di-(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)-amino substituidos respectivamente, en caso dado, por ciano, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, o significa cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, cicloalquiloxi con 3 a 6 átomos de carbono, cicloalquiltio con 3 a 6 átomos de carbono o cicloalquilamino con 3 a 6 átomos de carbono substituidos respectivamente, en caso dado, por ciano, por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

R^{25} significa hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono substituido, en caso dado, por ciano, por hidroxi, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, significa alquenilo con 3 a 6 átomos de carbono o alquinilo con 3 a 6 átomos de carbono, substituidos respectivamente, en caso dado, por ciano o por halógeno, o significa cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono substituido, en caso dado, por ciano, por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

R^{26} significa hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono substituido, en caso dado, por ciano, por hidroxi, por halógeno o por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, significa alquenilo con 3 a 6 átomos de carbono o alquinilo con 3 a 6 átomos de carbono substituidos respectivamente, en caso dado, por ciano o por halógeno, significa cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono substituido, en caso dado, por ciano, por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, o significa fenilo substituido, en caso dado, por nitro, por ciano, por halógeno, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o por halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, o junto con el R^{25} significa alcanodiilo con 2 a 6 átomos de carbono u oxaalcanodiilo con 2 a 5 átomos de carbono substituidos respectivamente, en caso dado, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

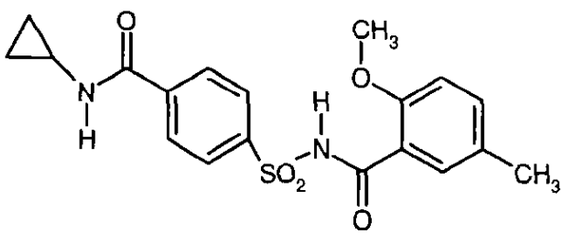
X^4 significa nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, formilo, sulfamoilo, hidroxi, amino,

halógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, y

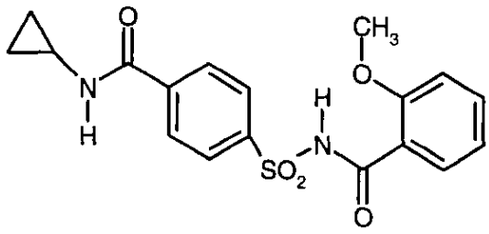
X^5 significa nitro, ciano, carboxi, carbamoilo, formilo, sulfamoilo, hidroxi, amino, halógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono.

13.- Agentes según la reivindicación 12, en los que el compuesto, mejorador de la compatibilidad con las plantas de cultivo, se elige entre los compuestos del grupo siguiente:

Cloquintocet-mexilo, Fenchlorazole-etilo, Isoxadifen-etilo, Mefenpyr-dietilo, Furilazole, Fenclorim, Cumyluron, Dymron o los compuestos



y



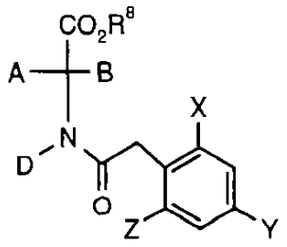
14.- Agentes según una de las reivindicaciones 12 o 13, en los que el compuesto mejorador de la compatibilidad con las plantas de cultivo es el Cloquintocet-mexilo o el Mefenpyr-dietilo.

15.- Procedimiento para la lucha contra el crecimiento indeseable de las plantas,

caracterizado porque se deja actuar un agente, según la reivindicación 12, sobre las plantas o sobre su medio ambiente.

16.- Empleo de un agente, según la reivindicación 12, para la lucha contra el crecimiento indeseable de las plantas.

17.- Compuestos de la fórmula (II)

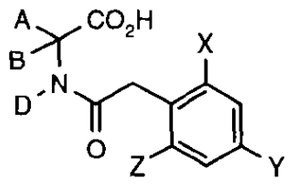


(II)

en la que

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

18.- Compuestos de la fórmula (XVI)

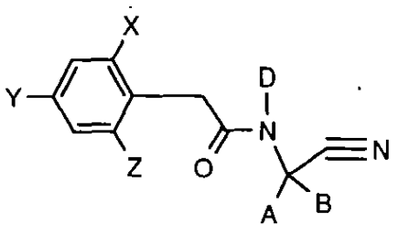


(XVI)

en la que

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

19.- Compuestos de la fórmula (XXIV)



(XXIV)

en la que

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/012444

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07D207/38 C07D487/04 C07D207/16 C07C233/45 C07C255/61
A01N43/36 A01N43/90
//(C07D487/04,209:00,209:00)

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 C07D 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, 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.
X	WO 97/02243 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; FISCHER, REINER; BRETSCHNEIDER, THOMAS; HAGE) 23 January 1997 (1997-01-23) claims 1-7,12,13,18-22	1,2, 6-11, 17-19
Y	claims 1-7,12,18-22; tables 21-23	1-11, 17-19
X,Y	& EP 0 835 243 A 15 April 1998 (1998-04-15) cited in the application	1-11, 17-19
Y	WO 96/35664 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; LIEB, FOLKER; HAGEMANN, HERMANN; WIDDIG, ARN) 14 November 1996 (1996-11-14) claims 1-7,12,17-21; tables 1,3	1-11, 17-19

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] 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 referring 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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 June 2005	04/07/2005

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Hass, C

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/012444

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 355 599 A (BAYER AG) 28 February 1990 (1990-02-28) claims 4-9,14,15	1,6-11, 17,18
A	claims 1-9,14,15; tables 1,2	2-5, 12-16,19
X	EP 0 415 211 A (BAYER AG) 6 March 1991 (1991-03-06) cited in the application claims 1-11	1,6-11, 17,18
A	claims 1-11	2-5, 12-16
X	EP 0 377 893 A (BAYER AG) 18 July 1990 (1990-07-18) cited in the application claims 1-9	1,6-11, 17
A		2-5
X	EP 0 442 077 A (BAYER AG) 21 August 1991 (1991-08-21) cited in the application claims 1-4,6-9	1,7-11
A	claims 1-4,6-9	2-5
A	EP 0 442 073 A (BAYER AG) 21 August 1991 (1991-08-21) cited in the application claims	1-11,17
A	WO 00/68196 A (SANKYO COMPANY,LIMITED; NIPPON KAYAKU CO.,LTD; MIO, SHIGERU; ITO, MITS) 16 November 2000 (2000-11-16) Seite 85, Formel (I-2); Seite 102, Verbindungen Nr. 2-497 bis 2-508	1-5
A,P	WO 2004/065366 A (BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT; FISCHER, REINER; LEHR, STEFAN; S) 5 August 2004 (2004-08-05) page 97 - page 119; claims; table 1	1-19

276

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/012444

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9702243 A	23-01-1997	DE 19603332 A1	02-01-1997
		AU 707357 B2	08-07-1999
		AU 6356196 A	05-02-1997
		BR 9609301 A	25-05-1999
		CA 2225830 A1	23-01-1997
		CN 1362397 A	07-08-2002
		CN 1193960 A ,C	23-09-1998
		DE 59610095 D1	06-03-2003
		DK 835243 T3	19-05-2003
		WO 9702243 A1	23-01-1997
		EP 0835243 A1	15-04-1998
		ES 2189877 T3	16-07-2003
		HU 9802279 A2	28-01-1999
		JP 11510481 T	14-09-1999
		TR 9701740 T1	21-04-1998
		TW 410141 B	01-11-2000
		US 2003144504 A1	31-07-2003
		US 6251830 B1	26-06-2001
		US 2002022575 A1	21-02-2002
		US 5994274 A	30-11-1999
		ZA 9605516 A	06-02-1997
EP 0835243 A	15-04-1998	DE 19603332 A1	02-01-1997
		AU 707357 B2	08-07-1999
		AU 6356196 A	05-02-1997
		BR 9609301 A	25-05-1999
		CA 2225830 A1	23-01-1997
		CN 1362397 A	07-08-2002
		CN 1193960 A ,C	23-09-1998
		DE 59610095 D1	06-03-2003
		DK 835243 T3	19-05-2003
		WO 9702243 A1	23-01-1997
		EP 0835243 A1	15-04-1998
		ES 2189877 T3	16-07-2003
		HU 9802279 A2	28-01-1999
		JP 11510481 T	14-09-1999
		TR 9701740 T1	21-04-1998
		TW 410141 B	01-11-2000
		US 2003144504 A1	31-07-2003
		US 6251830 B1	26-06-2001
		US 2002022575 A1	21-02-2002
		US 5994274 A	30-11-1999
		ZA 9605516 A	06-02-1997
WO 9635664 A	14-11-1996	DE 19545467 A1	14-11-1996
		AU 5762696 A	29-11-1996
		BR 9608229 A	29-12-1998
		CA 2220440 A1	14-11-1996
		CN 1473814 A	11-02-2004
		CN 1189153 A ,C	29-07-1998
		DE 59609921 D1	09-01-2003
		WO 9635664 A1	14-11-1996
		EP 0825982 A1	04-03-1998
		ES 2184858 T3	16-04-2003
		JP 11505220 T	18-05-1999
		US 2003199572 A1	23-10-2003
		US 6380246 B1	30-04-2002
		US 6316486 B1	13-11-2001

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/012444

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9635664 A		ZA 9603633 A	25-11-1996
EP 0355599 A	28-02-1990	DE 3831852 A1	22-02-1990
		DE 3913682 A1	31-10-1990
		AU 1501892 A	06-08-1992
		AU 619583 B2	30-01-1992
		AU 4008989 A	22-02-1990
		BR 8904174 A	10-04-1990
		DE 58904405 D1	24-06-1993
		DK 407389 A	21-02-1990
		EP 0355599 A1	28-02-1990
		ES 2054951 T3	16-08-1994
		HU 52917 A2	28-09-1990
		HU 206601 B	28-12-1992
		JP 2111773 A	24-04-1990
		JP 2872288 B2	17-03-1999
		KR 136910 B1	25-04-1998
		US 4985063 A	15-01-1991
		US 5142065 A	25-08-1992
		ZA 8906307 A	27-06-1990
		US 5091537 A	25-02-1992
EP 0415211 A	06-03-1991	DE 3929087 A1	07-03-1991
		BR 9004336 A	03-09-1991
		CA 2024357 A1	02-03-1991
		DD 299305 A5	09-04-1992
		DE 59008063 D1	02-02-1995
		EP 0415211 A2	06-03-1991
		JP 3093785 A	18-04-1991
		JP 3154715 B2	09-04-2001
		US 5116836 A	26-05-1992
		ZA 9006952 A	31-07-1991
EP 0377893 A	18-07-1990	AU 620193 B2	13-02-1992
		AU 4764990 A	19-07-1990
		BR 9000040 A	09-10-1990
		CA 2007239 A1	07-07-1990
		DE 58907411 D1	11-05-1994
		EP 0377893 A2	18-07-1990
		ES 2063108 T3	01-01-1995
		JP 2225459 A	07-09-1990
		JP 2839167 B2	16-12-1998
		US 5045560 A	03-09-1991
		US 5186737 A	16-02-1993
		ZA 9000074 A	31-10-1990
EP 0442077 A	21-08-1991	DE 4004496 A1	22-08-1991
		BR 9100517 A	29-10-1991
		DE 59009858 D1	14-12-1995
		EP 0442077 A2	21-08-1991
		JP 3038026 B2	08-05-2000
		JP 4211056 A	03-08-1992
EP 0442073 A	21-08-1991	DE 4032090 A1	14-08-1991
		BR 9100582 A	29-10-1991
		DE 59008361 D1	09-03-1995
		EP 0442073 A2	21-08-1991
		ES 2066944 T3	16-03-1995

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/012444

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0442073 A		JP 3154732 B2	09-04-2001
		JP 4211082 A	03-08-1992
		US 5225434 A	06-07-1993
		ZA 9101023 A	24-12-1991
WO 0068196 A	16-11-2000	AU 4315700 A	21-11-2000
		WO 0068196 A1	16-11-2000
		JP 2001026578 A	30-01-2001
		JP 2001316362 A	13-11-2001
WO 2004065366 A	05-08-2004	DE 10301804 A1	29-07-2004
		WO 2004065366 A1	05-08-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internes Aktenzeichen
PCT/EP2004/012444

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07D207/38 C07D487/04 C07D207/16 C07C233/45 C07C255/61
A01N43/36 A01N43/90
//(C07D487/04,209:00,209:00)
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07D C07C A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff 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, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97/02243 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; FISCHER, REINER; BRETSCHNEIDER, THOMAS; HAGE) 23. Januar 1997 (1997-01-23) Ansprüche 1-7,12,13,18-22	1,2, 6-11, 17-19
Y	Ansprüche 1-7,12,18-22; Tabellen 21-23	1-11, 17-19
X,Y	& EP 0 835 243 A 15. April 1998 (1998-04-15) in der Anmeldung erwähnt	1-11, 17-19
Y	WO 96/35664 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; LIEB, FOLKER; HAGEMANN, HERMANN; WIDDIG, ARN) 14. November 1996 (1996-11-14) Ansprüche 1-7,12,17-21; Tabellen 1,3	1-11, 17-19

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] 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 zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im 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
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
27. Juni 2005	04/07/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31–70) 340–3016	Hass, C

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Januar 2004)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/012444

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 355 599 A (BAYER AG) 28. Februar 1990 (1990-02-28) Ansprüche 4-9,14,15	1,6-11, 17,18
A	Ansprüche 1-9,14,15; Tabellen 1,2	2-5, 12-16,19
X	EP 0 415 211 A (BAYER AG) 6. März 1991 (1991-03-06) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-11	1,6-11, 17,18
A	Ansprüche 1-11	2-5, 12-16
X	EP 0 377 893 A (BAYER AG) 18. Juli 1990 (1990-07-18) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-9	1,6-11, 17
A		2-5
X	EP 0 442 077 A (BAYER AG) 21. August 1991 (1991-08-21) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-4,6-9	1,7-11
A	Ansprüche 1-4,6-9	2-5
A	EP 0 442 073 A (BAYER AG) 21. August 1991 (1991-08-21) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1-11,17
A	WO 00/68196 A (SANKYO COMPANY,LIMITED; NIPPON KAYAKU CO.,LTD; MIO, SHIGERU; ITO, MITS) 16. November 2000 (2000-11-16) Seite 85, Formel (I-2); Seite 102, Verbindungen Nr. 2-497 bis 2-508	1-5
A,P	WO 2004/065366 A (BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT; FISCHER, REINER; LEHR, STEFAN; S) 5. August 2004 (2004-08-05) Seite 97 - Seite 119; Ansprüche; Tabelle 1	1-19

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/012444

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9702243 A	23-01-1997	DE 19603332 A1	02-01-1997
		AU 707357 B2	08-07-1999
		AU 6356196 A	05-02-1997
		BR 9609301 A	25-05-1999
		CA 2225830 A1	23-01-1997
		CN 1362397 A	07-08-2002
		CN 1193960 A ,C	23-09-1998
		DE 59610095 D1	06-03-2003
		DK 835243 T3	19-05-2003
		WO 9702243 A1	23-01-1997
		EP 0835243 A1	15-04-1998
		ES 2189877 T3	16-07-2003
		HU 9802279 A2	28-01-1999
		JP 11510481 T	14-09-1999
		TR 9701740 T1	21-04-1998
		TW 410141 B	01-11-2000
		US 2003144504 A1	31-07-2003
		US 6251830 B1	26-06-2001
		US 2002022575 A1	21-02-2002
		US 5994274 A	30-11-1999
		ZA 9605516 A	06-02-1997
EP 0835243 A	15-04-1998	DE 19603332 A1	02-01-1997
		AU 707357 B2	08-07-1999
		AU 6356196 A	05-02-1997
		BR 9609301 A	25-05-1999
		CA 2225830 A1	23-01-1997
		CN 1362397 A	07-08-2002
		CN 1193960 A ,C	23-09-1998
		DE 59610095 D1	06-03-2003
		DK 835243 T3	19-05-2003
		WO 9702243 A1	23-01-1997
		EP 0835243 A1	15-04-1998
		ES 2189877 T3	16-07-2003
		HU 9802279 A2	28-01-1999
		JP 11510481 T	14-09-1999
		TR 9701740 T1	21-04-1998
		TW 410141 B	01-11-2000
		US 2003144504 A1	31-07-2003
		US 6251830 B1	26-06-2001
		US 2002022575 A1	21-02-2002
		US 5994274 A	30-11-1999
		ZA 9605516 A	06-02-1997
WO 9635664 A	14-11-1996	DE 19545467 A1	14-11-1996
		AU 5762696 A	29-11-1996
		BR 9608229 A	29-12-1998
		CA 2220440 A1	14-11-1996
		CN 1473814 A	11-02-2004
		CN 1189153 A ,C	29-07-1998
		DE 59609921 D1	09-01-2003
		WO 9635664 A1	14-11-1996
		EP 0825982 A1	04-03-1998
		ES 2184858 T3	16-04-2003
		JP 11505220 T	18-05-1999
		US 2003199572 A1	23-10-2003
		US 6380246 B1	30-04-2002
		US 6316486 B1	13-11-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internes Aktenzeichen
PCT/EP2004/012444

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9635664	A		ZA	9603633 A	25-11-1996
EP 0355599	A	28-02-1990	DE	3831852 A1	22-02-1990
			DE	3913682 A1	31-10-1990
			AU	1501892 A	06-08-1992
			AU	619583 B2	30-01-1992
			AU	4008989 A	22-02-1990
			BR	8904174 A	10-04-1990
			DE	58904405 D1	24-06-1993
			DK	407389 A	21-02-1990
			EP	0355599 A1	28-02-1990
			ES	2054951 T3	16-08-1994
			HU	52917 A2	28-09-1990
			HU	206601 B	28-12-1992
			JP	2111773 A	24-04-1990
			JP	2872288 B2	17-03-1999
			KR	136910 B1	25-04-1998
			US	4985063 A	15-01-1991
			US	5142065 A	25-08-1992
			ZA	8906307 A	27-06-1990
			US	5091537 A	25-02-1992
EP 0415211	A	06-03-1991	DE	3929087 A1	07-03-1991
			BR	9004336 A	03-09-1991
			CA	2024357 A1	02-03-1991
			DD	299305 A5	09-04-1992
			DE	59008063 D1	02-02-1995
			EP	0415211 A2	06-03-1991
			JP	3093785 A	18-04-1991
			JP	3154715 B2	09-04-2001
			US	5116836 A	26-05-1992
			ZA	9006952 A	31-07-1991
EP 0377893	A	18-07-1990	AU	620193 B2	13-02-1992
			AU	4764990 A	19-07-1990
			BR	9000040 A	09-10-1990
			CA	2007239 A1	07-07-1990
			DE	58907411 D1	11-05-1994
			EP	0377893 A2	18-07-1990
			ES	2063108 T3	01-01-1995
			JP	2225459 A	07-09-1990
			JP	2839167 B2	16-12-1998
			US	5045560 A	03-09-1991
			US	5186737 A	16-02-1993
			ZA	9000074 A	31-10-1990
EP 0442077	A	21-08-1991	DE	4004496 A1	22-08-1991
			BR	9100517 A	29-10-1991
			DE	59009858 D1	14-12-1995
			EP	0442077 A2	21-08-1991
			JP	3038026 B2	08-05-2000
			JP	4211056 A	03-08-1992
EP 0442073	A	21-08-1991	DE	4032090 A1	14-08-1991
			BR	9100582 A	29-10-1991
			DE	59008361 D1	09-03-1995
			EP	0442073 A2	21-08-1991
			ES	2066944 T3	16-03-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/012444

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0442073 A		JP 3154732 B2	09-04-2001
		JP 4211082 A	03-08-1992
		US 5225434 A	06-07-1993
		ZA 9101023 A	24-12-1991
WO 0068196 A	16-11-2000	AU 4315700 A	21-11-2000
		WO 0068196 A1	16-11-2000
		JP 2001026578 A	30-01-2001
		JP 2001316362 A	13-11-2001
WO 2004065366 A	05-08-2004	DE 10301804 A1	29-07-2004
		WO 2004065366 A1	05-08-2004

281

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

FORMATO DE DIGITALIZACION
RELACION DE ANEXOS

Royal Technologies S.A.

Item		Expediente No	No de Folio
		06-42086	
		No de unidades	√
1	CD		
2	DVD		
3	REVISTA		
4	LIBRO		
5	PERIODICO		
6	DISQUETES		
7	SOBRE DE MANILA X	1	✓
8	SOBRE BLANCO TAMAÑO CARTA		
9	SOBRE BLANCO TAMAÑO OFICIO		
10	OTROS.		

Observaciones:

Auto Final

288

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Rad: 06-042066--00000-0000 Fec: 2006-05-04 17:41:30
Dep: 2020 NUECREACIONES
Tra: 11 PATENTEIYII Eve 378 FASENACIONALI
Act 411 PRESENTACION Folios: 288

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

282 283

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 06 - 30,905
FECHA : ABRIL 24 DE 2006

***** C O N S I G N A C I O N *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	54929894	24/04/2006	29,522,500.00

***** C O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	463,000.00
		TOTAL : $	463,000.00

SON: CUATROCIENTOS SESENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No._____

Cdo 13549-841-087-4

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 06-042065- -00000-0000 Fec: 2006-05-04 17:41:30
Dep: 2020 NUECREACIONES
Tra: 11 PATENTEIYII Fre 378 FASENACIONALI
Act 411 PRESENTACION Folios: 258

187
304

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACIÓN Y AGILIZACIÓN DEL TRAMITE

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCIÓN (✓) MODELO DE UTILIDAD ( )	( )	( )
-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 se presenta la solicitud.	( )	( )
-Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño.	( )	( )
-Comprobante de Pago de las tasas establecidas.	( )	( )
COMPLETA ( ) INCOMPLETA ( )	( )	( )
ESQUEMA DE TRAZADO ( )		
-Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial.	( )	( )
-Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	( )	( )
-Representación gráfica del Esquema Trazado.	( )	( )
-Comprobante de Pago de las tasas establecidas.	( )	( )
COMPLETA ( ) INCOMPLETA ( )	( )	( )

Firma Responsable: _____

Fecha: Mayo 4/06