

OP



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

Handwritten signature

06-77162

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO

2-HALOGENOFURIL/TIENIL-3-CARBOXAMIDAS

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO

MONHEIM, REPUBLICA FEDERAL DE ALEMANIA

74. APODERADO

EMILIO FERRERO

C.C. 438,019 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D. C.,



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 06-077162- -00000-0000
Fee: 2006-08-04 18:04:23 Dep. 2020 NUECREACIONES
Tra. 11 PATENTE VII
Bre: 378 FASE NACIONAL
Art 411 PRESENTACION Folios: 258

**FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL**

SOLICITUD DE:**1**

☒ Patente de Invención.
☒ Capítulo I.

☐ Patente de Modelo de Utilidad.
☐ Capítulo II.

2**SOLICITANTE
(71)**

Nombre: **BAYER CROPSCIENCE
AKTIENGESELLSCHAFT**
sociedad constituida y existente bajo las leyes
de República Federal de Alemania

Dirección: Alfred-Nobel-Str. 50,
40789 Monheim,
República Federal de Alemania

Domicilio: 40789 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@camvo.com.
Domicilio: Bogotá, Colombia.

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual _____
Número 438.019 T.P 31.929

4**INVENTOR (ES)
(72)**

1. **Ralf DUNKEL**
Krischer Str. 22,
40789 Monheim,
República Federal de Alemania

3. **Jörg Nico GREUL**
Am Sandberg 30 a,
42799 Leichlingen,
República Federal de Alemania

5. **Peter DAHMEN**
Altebrücker Str. 61,
41470 Neuss,
República Federal de Alemania

7. **Ulrike WACHENDORFF-NEUMANN**
Oberer Markeweg 85,
56566 Neuwied,
República Federal de Alemania

2. **Hans-Ludwig ELBE**
Dasnöckel 59,
42329 Wuppertal,
República Federal de Alemania

4. **Benot HARTMANN**
Farbarstr. 1,
40764 Langenfeld,
República Federal de Alemania

6. **Karl-Helz KÜCK**
Pastor-Löh-Str. 30 a,
40764 Langenfeld
República Federal de Alemania

5**PCT (86)**

Solicitud Internacional No. PCT/EP2005/000629
Publicación Internacional No. WO 2005/075452 A1

Fecha: 22 de enero de 2005
Fecha: 18 de agosto de 2005

6**TÍTULO (54)**

2-HALÓGENOFURIL/TIENIL-3-CARBOXAMIDAS

7

Clasificación Internacional (51) C07D 333/38

8	Prioridad	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
	SI ☒ NO ☐	<u>DE</u>	<u>6 de febrero de 2004</u>	<u>10 2004 005 785.0</u>

9 **C mprobante de pago No.:** 06-55.827 **Fecha:** 24 de julio de 2006

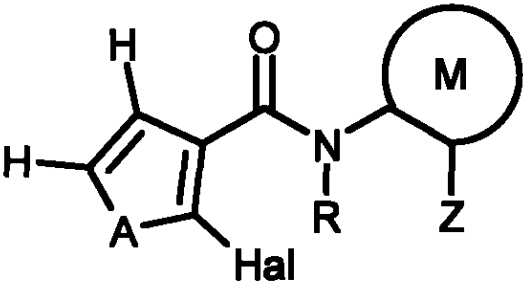
10 **Anexos:**

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 463.000.00.
- ☐ 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

06-09-20

11

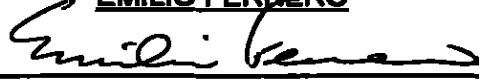
FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERRERO

FIRMA : 

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ **Publicación Internacional WO 2005/075452 A1**

Descripción:

Páginas 103 en el idioma original

Páginas 156 en español

Reivindicaciones: Número (11)

Figuras: Número (s)

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

3. ☒ **Extracto de publicación.**

**NO SE REALIZARON MODIFICACIONES EN LA
FASE INTERNACIONAL**

CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI

CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTÁ, 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.

REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER-OF-ATTORNEY

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

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

40789 Monheim, Germany, hereby ratify the patent application

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

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

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

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

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

CAVELIER ABOGADOS

WPP0001-179 (MINUTA 12.1.1.2.5)

...trativo, contencioso administrativo y judicial, así como los
nales (... arbitramento; en todo lo concerniente a los siguientes
ntos: 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, desistír, 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

Handwritten signature: Dr. Bader

Handwritten signature: Dr. Jesse



NOTARIAL AUTHENTICATION (COMPANY)

ascribo Notario Certifica: Que la firma que antecede de

Dr. Axel Bader y Dr. Ralf-Rüdiger Jesse

auténtica; que el signatario desempeña actualmente el cargo

de Secretaria

de la compañía Bayer CropScience AG

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

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

y que el signatario tiene facultad para otorgar este documento.

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

Dado y firmado en Leverkusen

El 12 de febrero, 2003

NOTARIAL AUTHENTICATION (COMPANY)

The undersigned Notary certifies: That the preceding signature of

Dr. Axel Bader and Dr. Ralf-Rüdiger Jesse

is authentic, that the signatory currently acts in the position of secretaries

of the company Bayer CropScience AG

a company currently existing and organized under the laws of Germany

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

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

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

Given and signed in Leverkusen

On 12th of February, 2003

El Notario Público
(Firma-sello)

The Notary Public
(Signature-seal)



URNr. 242/2003

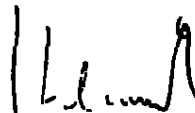
Ich beglaube die vor mir vollzogenen Unterschriften :

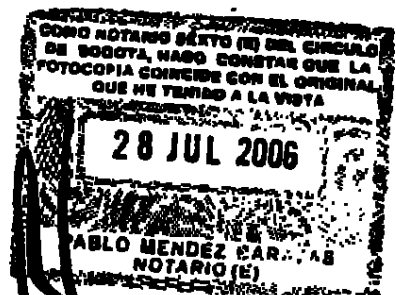
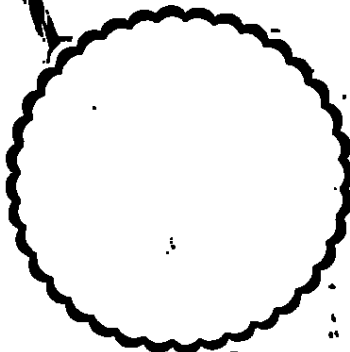
1. des Herrn Dr. Ralf-Rüdiger Jesse, geschäftsansässig
in D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Germany,
2. des Herrn Dr. Axel Bader, geschäftsansässig
in D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Germany,

- persönlich bekannt -.

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

Leverkusen, den 12. Februar 2003


Notar



APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land: Bundesrepublik Deutschland

Diese öffentliche Urkunde

2. Ist unterschrieben von

Dirk Heiderhoff

3. in seiner Eigenschaft als Notar

4. sie ist versehen mit dem Stempel/Siegel des (der)

Notars Dirk Heiderhoff

in Leverkusen

Bestätigt

17. FEB. 2003

5. in Köln

6. am

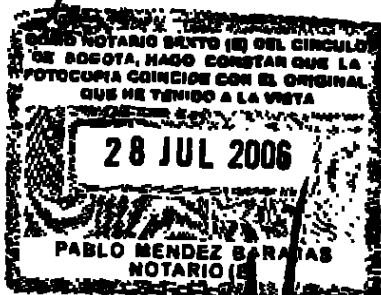
7. durch den Vizepräsidenten des Landgerichts Köln

8. unter Nr. 482103

9. Stempel/Siegel:

10. Unterschrift:

Laurin Callebe



Geb 5 100

10.-
11.-
13.-
528
53,28

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

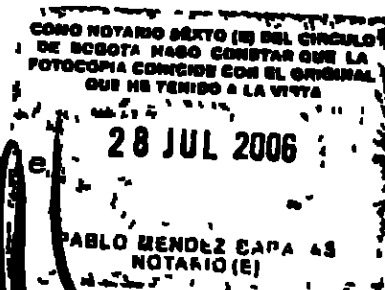
A continuación se traducen los sellos y legalizaciones de un documento escrito en inglés y español por medio del cual Bayer CropScience AG, domiciliado en Alfred-Nobel-Str 50, 40789 Monheim, Alemania, por el presente ratifica la solicitud de patente No. 03.005.574, presentada por EMILIO FERRERO el 28 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-Rudiger Jesse

Bayer CropScience AG

Firma Ilegible

Firma Ilegible



(ANEXO)

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

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

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

COMO NOTARIO SIENTO (E) DEL CIRCULO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA CONCERNE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA
28 JUL 2006
ABLO MENDEZ GAR/ AS
NOTARIO (E)

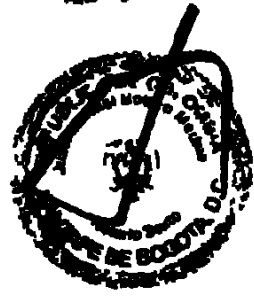
NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO
2003 MAR 18 P 12:24
JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTA D.C.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

208992
D.F. JORDAN
COTTA FIRMA APODACE EN EL
DOCUMENTO DESEMPESA
LAS FUNCIONES INDICADAS

[Handwritten mark]

COMO NOTARIO SEPTIMO (B) DEL CIRCULO
DE BOGOTA HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE ME TENGO A LA VISTA
IDENTIFICACIONES CON C.C. No (s)
ES(SON) AUTENTICA(S)
SANTAFE DE BOGOTA 18 MAR 2009



COMO NOTARIO SEPTIMO (B) DEL CIRCULO
DE BOGOTA HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE ME TENGO A LA VISTA
28 JUL 2006
PABLO MENDEZ CAR
NOTARIO (C)

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 -

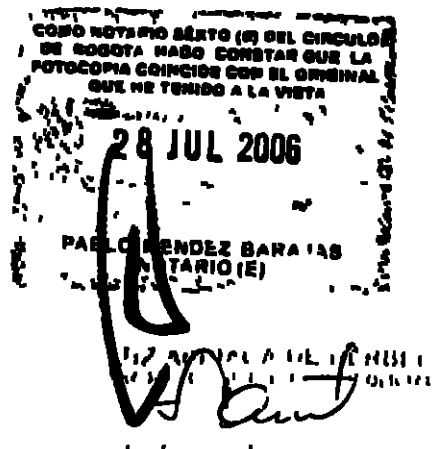
Traducción de los sellos y autenticaciones que aparecen en el documento de representación y poder, escrito en español e inglés, por medio del cual la firma Bayer CropScience AG, domiciliada en Alfred-Nobel-Str 50, D 40789 Monheim, Alemania, otorga poder a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, 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 Leverkusen, Dirk Heiderhoff.

Fdo.: firma ilegible

Sello redondo en tinta:

Dirk Heiderhoff, notario de Leverkusen



Protocolo notarial 242/2003

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

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

a quienes conozco en persona

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

Leverkusen, 12 de febrero 2003

(Hilo y oblea notarial)

Fdo : firma ilegible, Notario

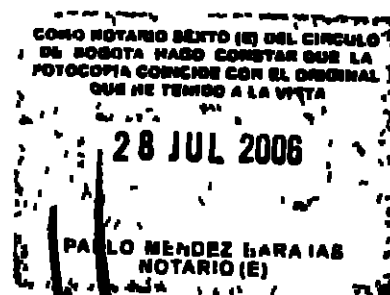
Costas

Art 141, 154 KostO

Valor EUROS 3.000,-

Derechos Art. 32,45

EUROS 10,-



[Handwritten signature]
PABLO MENDEZ LARRAS
NOTARIO (E)

Derechos Art 58	EUROS 10,-
Derechos Art 150	Euros 13,-
IVA	<u>EUROS 5,28</u>
Total	EUROS 38,28

Fdo · Heiderhoff, notario

APOSTILLA

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Pais. República Federal de Alemania

Este documento público

2. Ha sido firmado por Dirk Heiderhoff

3. Actuando en calidad de notario

4. Lleva el sello del notario Dirk Heiderhoff, notario

Leverkusen

Certificado

5 en Colonia

6. El 17 de febrero 2003

7 por el Vicepresidente del Tribunal Regional de Colonia

8. bajo el No 482/03

9. Sello

10. Firma

El Presidente del

Fdo.: firma ilegible

Tribunal Regional de Colonia

COMO NOTARIO SIENTO QUE ESTE DOCUMENTO
HA SIDO FIDELMENTE TRANSCRITO Y
FOTOCOPIA CONCORDA CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA

28 JUL 2006

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

Bogotá, 14 de marzo 2003.

Handwritten signature: Pablo Mendez

118

3CS 03-3099

(12) NACH DEM VERTRAG UBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VEROFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. August 2005 (18.08.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/075452 A1

not. JE

(51) Internationale Patentklassifikation⁷ C07D 333/38, 307/68, A01N 43/08, 43/10

(74) Gemeinsamer Vertreter BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT, Business Planning and Administration, Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE)

(21) Internationales Aktenzeichen PCT/EP2005/000629

(22) Internationales Anmeldedatum
22. Januar 2005 (22.01.2005)

(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, GR, GH, GI, GM, GN, GU, HK, HN, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, 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

(25) Einreichungssprache Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache Deutsch

(30) Angaben zur Priorität
10 2004 005 785 0 6 Februar 2004 (06.02.2004) DE

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart) ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 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, LT, 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)

(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) DUNKEL, Ralf [DE/DE], Krischer Str. 22, 40789 Monheim (DE) ELBE, Hans-Ludwig [DE/DE], Desnoekei 59, 42329 Wuppertal (DE) GREUL, Jörg Nico [DE/DE], Am Sandberg 30 a, 42799 Leichlingen (DE) HARTMANN, Benoit [FR/DE], Farberstr. 1, 40764 Langenfeld (DE) DAHMEN, Peter [DE/DE], Althebrucher Str. 61, 41470 Neuss (DE) KUCK, Karl-Henrich [DE/DE], Pastor-Löh-Str. 30 a, 40764 Langenfeld (DE) WACHENDORFF-NEUMANN, Ulrike [DE/DE], Oberer Marktweg 85, 56566 Neuwied (DE)

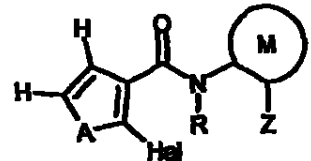
Veröffentlicht
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist, Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

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

WO 2005/075452 A1

(54) Title 2-HALOFLURYL/THIENYL-3-CARBOXAMIDES

(54) Benennung 2-HALOGENFLURYL/THIENYL-3-CARBOXAMIDE



(I)

(57) Abstract The invention relates to novel 2-halofuryl/thienyl-3-carboxamides of formula (I), in which A, Hal, R, M and Z are defined as cited in the description, to several methods for producing said substances and to their use for controlling undesirable micro-organisms. The invention also relates to novel intermediate products and to the production of the latter.

(57) Zusammenfassung Neue 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I), in welcher A, Hal, R, M und Z die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben, mehrere Verfahren zur Herstellung dieser Stoffe und deren Verwendung zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen, sowie neue Zwischenprodukte und deren Herstellung

2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide

Die vorliegende Erfindung betrifft neue 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide, mehrere Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen.

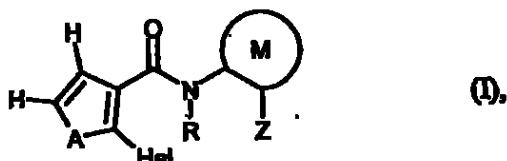
5

Es ist bereits bekannt, dass zahlreiche Carboxamide fungizide Eigenschaften besitzen (vgl. z.B. EP-A 0 737 682, EP-A 0 591 699, EP-A 0 589 301, EP-A 0 545 099, DE-A 24 09 011, DE-A 20 06 472, JP-A 2001-302605, JP-A 10-251240, JP-A 8-176112, JP-A 8-92223 und JP-A 53-72823). So sind bereits zahlreiche Furyl/thienyl-3-carboxamide bekannt geworden, deren Furyl/Thienyl-Ring in 2-Position durch Methyl oder Trifluormethyl substituiert ist. Bünzige in 2-Position des Heterocyclus durch Halogen substituierte Carboxamide sind das 2,5-Dichlor-N-{3'-[(methoxyimino)methyl]biphenyl-2-yl}-thiophen-3-carboxamid und das 2,5-Dichlor-N-{4'-[(methoxyimino)methyl]biphenyl-2-yl}thiophen-3-carboxamid (vgl. WO 02/08197). Die Wirksamkeit dieser Stoffe ist gut, Meist aber in manchen Fällen, z.B. bei niedrigen Aufwandmengen zu wünschen übrig.

15

Neu sind 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide, deren Furyl/Thienyl-Ring außer dem Halogensubstituenten keine weiteren Substituenten trägt.

Es wurden nun neue 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I)



20

gefunden, in welcher

A für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel) steht,

Hal für Halogen steht,

R für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkylsulfinyl, C₁-C₈-Alkylsulfonyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl; C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₈-Halogenalkylthio, C₁-C₈-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₈-Halogenalkylsulfonyl, Halogen-C₁-C₈-alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₃-C₈-Halogen-cycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; Formyl, Formyl-C₁-C₃-alkyl, (C₁-C₃-Alkyl)carbonyl-C₁-C₃-alkyl, (C₁-C₃-Alkoxy)carbonyl-C₁-C₃-alkyl; Halogen-(C₁-C₃-alkyl)carbonyl-C₁-C₃-alkyl, Halogen-(C₁-C₃-alkoxy)carbonyl-C₁-C₃-alkyl mit jeweils 1 bis

30

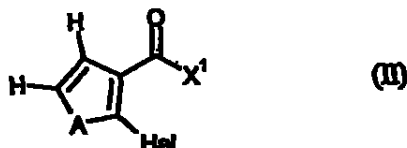
13 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; (C₁-C₈-Alkyl)carbonyl, (C₁-C₈-Alkoxy)carbonyl, (C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl)carbonyl, (C₃-C₈-Cycloalkyl)carbonyl; (C₁-C₈-Halogenalkyl)carbonyl, (C₁-C₈-Halogenalkoxy)carbonyl, (Halogen-C₁-C₈-alkoxy-C₁-C₈-alkyl)carbonyl, (C₃-C₈-Halogen-cycloalkyl)carbonyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; oder -C(=O)C(=O)R¹, -CONR²R³ oder -CH₂NR⁴R⁵ steht,

- R¹** für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl; C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Halogen-C₁-C₆-alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₃-C₆-Halogen-cycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht,
- R² und R³** unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl; C₁-C₆-Halogenalkyl, Halogen-C₁-C₆-alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₃-C₆-Halogen-cycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen stehen,
- R² und R³** außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituierten gesättigten Heterocyclus mit 5 bis 8 Ringatomen bilden, wobei der Heterocyclus 1 oder 2 weitere, nicht benachbarte Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel oder NR⁶ enthalten kann,
- R⁴ und R⁵** unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl; C₁-C₆-Halogenalkyl, C₃-C₆-Halogen-cycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen stehen,
- R⁴ und R⁵** außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituierten gesättigten Heterocyclus mit 5 bis 8 Ringatomen bilden, wobei der Heterocyclus 1 oder 2 weitere, nicht benachbarte Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel oder NR⁶ enthalten kann,
- R⁶** für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl steht,
- M** für einen jeweils einfach durch R⁷ substituierten Phenyl-, Thiophen-, Pyridin-, Pyrimidin-, Pyridazin oder Pyrazin-Ring oder für einen durch R^{7A} substituierten Thiazol-Ring steht,
- R⁷** für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, iso-Propyl, Methylthio oder Trifluormethyl steht,
- R^{7A}** für Wasserstoff, Methyl, Methylthio oder Trifluormethyl steht,
- Z** für Z¹, Z², Z³ oder Z⁴ steht, worin
- Z¹** für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht,
- Z²** für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Cycloalkyl oder Bicycloalkyl steht,
- Z³** für unsubstituiertes C₂-C₂₀-Alkyl oder für einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylamino, Halogen-dialkylamino, -SiR⁸R⁹R¹⁰ und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C₁-C₆-Alkyl substituiert sein kann,

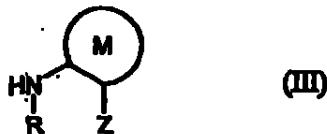
- Z^1 für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylamino, Halogen-dialkylamino, $-\text{SiR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$ und/oder $\text{C}_3\text{-C}_6$ -Cycloalkyl substituiertes $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Alkaryl oder $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Alkaryl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl substituiert sein kann,
- R^8 und R^9 unabhängig voneinander für Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkoxy- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylthio- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alkyl oder $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Halogenalkyl stehen,
- R^{10} für Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkoxy- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylthio- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alkyl, $\text{C}_2\text{-C}_6$ -Alkaryl, $\text{C}_2\text{-C}_6$ -Alkaryl, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Halogenalkyl, $\text{C}_2\text{-C}_6$ -Halogenalkaryl, $\text{C}_2\text{-C}_6$ -Halogenalkaryl, $\text{C}_3\text{-C}_6$ -Cycloalkyl, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Phenylalkyl steht,
- oder
- M und Z gemeinsam für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Methyl substituiertes 1H-2,3-Dihydro-inden-4-yl, 1,3-Dihydro-2-benzofuran-4-yl oder 1,3-Dihydro-2-benzothien-4-yl stehen.

Weiterhin wurde gefunden, dass man 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I) erhält, indem man

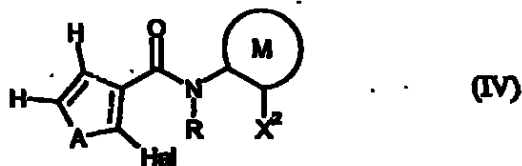
- a) Carbonsäure-Derivate der Formel (II)



- in welcher
- A und Hal die oben angegebenen Bedeutungen haben und
- X^1 für Halogen oder Hydroxy steht,
- mit Anilin-Derivaten der Formel (III)



- in welcher R , M und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kondensationsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt, oder
- b) Halogen-carboxamide der Formel (IV)



in welcher

A, Hal, R und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

X² für Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonat steht,

5 mit Boronsäure-Derivaten der Formel (V)



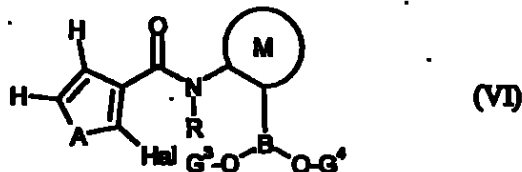
in welcher

Z¹ die oben angegebenen Bedeutungen hat und

G¹ und G² jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen stehen,

10 in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt, oder

e) Boronsäure-Derivate der Formel (VI)



15 in welcher

A, Hal, R und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

G³ und G⁴ jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen stehen,

mit Phenyl-Derivaten der Formel (VII)



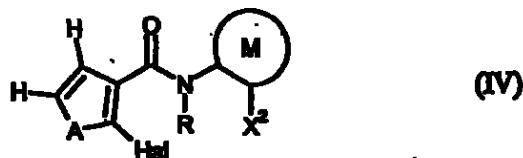
20 in welcher

Z¹ die oben angegebenen Bedeutungen hat und

X² für Chlor, Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonat steht,

in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und
25 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt, oder

d) Halogencarboxamide der Formel (IV)



in welcher

A, Hal, R und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

X^2 für Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonat steht,

mit Phenyl-Derivaten der Formel (VII)



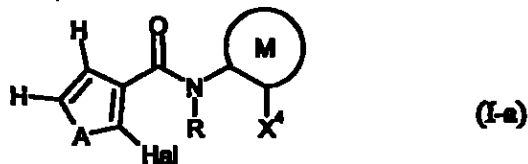
in welcher

Z^1 die oben angegebenen Bedeutungen hat und

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

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

e) 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-a)

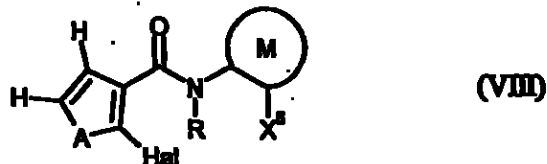


in welcher

A, Hal, R und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

X^4 für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylamino, Halogen-dialkylamino, $-SiR^8R^9R^{10}$ und/oder C_3-C_6 -Cycloalkyl substituiertes C_2-C_{20} -Alkanyl oder C_2-C_{20} -Alkynyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1-C_4 -Alkyl substituiert sein kann, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators hydriert, oder

f) Hydroxyalkylcarboxamide der Formel (VIII)



in welcher

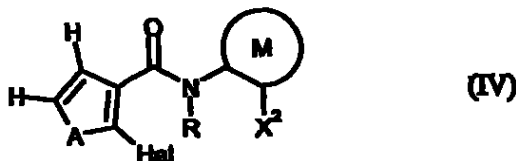
A, Hal, R und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

X^5 für gegebenenfalls zusätzlich einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylami-

no, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylamino, Halogen-dialkylamino, $-\text{SiR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$ und/oder $\text{C}_3\text{-C}_6$ -Cycloalkyl substituiertes $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Hydroxyalkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl substituiert sein kann,

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

g) Halogencarboxamide der Formel (IV)



in welcher

A, Hal, R und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

X^2 für Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonat steht,

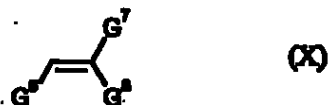
mit einem Alkin der Formel (IX)



in welcher

G^6 für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylamino, Halogen-dialkylamino, $-\text{SiR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$ und/oder $\text{C}_3\text{-C}_6$ -Cycloalkyl substituiertes $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ -Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl substituiert sein kann,

oder einem Alken der Formel (X)

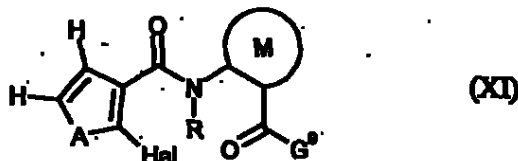


in welcher

G^6 , G^7 und G^8 unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylamino, Halogen-dialkylamino, $-\text{SiR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$ und/oder $\text{C}_3\text{-C}_6$ -Cycloalkyl substituiertes Alkyl stehen, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl substituiert sein kann und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome des offenkettigen Molekülteils (ohne die Substituenten) die Zahl 20 nicht übersteigt,

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

b) Ketone der Formel (XI)



in welcher

A, Hal, R und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

G^9 für Wasserstoff oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylamino, Halogen-dialkylamino, $-SiR^9R^9R^{10}$ und/oder C_3-C_6 -Cycloalkyl substituiertes C_1-C_{18} -Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1-C_4 -Alkyl substituiert sein kann,

mit einer Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (XII)



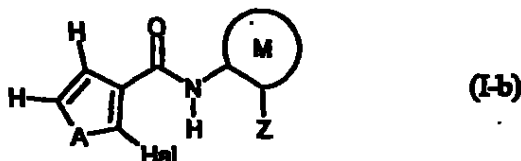
in welcher

G^{10} für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylamino, Halogen-dialkylamino, $-SiR^9R^9R^{10}$ und/oder C_3-C_6 -Cycloalkyl substituiertes C_1-C_{18} -Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1-C_4 -Alkyl substituiert sein kann,

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

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt, oder

i) 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-b)



in welcher

A, Hal, R, M und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Halogeniden der Formel (XIII)



in welcher

R^2 für C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Alkylsulfinyl, C_1-C_6 -Alkylsulfonyl, C_1-C_6 -Alkoxy- C_1-C_6 -alkyl, C_3-C_6 -Cycloalkyl; C_1-C_6 -Halogenalkyl, C_1-C_6 -Halogenalkylthio, C_1-C_6 -Halogenalkylsulfinyl, C_1-C_6 -Halogenalkylsulfonyl, Halogen- C_1-C_6 -alkoxy- C_1-C_6 -alkyl, C_3-C_6 -Halogenocycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; Formyl, Formyl- C_1-C_3 -alkyl, $(C_1-C_3$ -Alkyl)carbonyl- C_1-C_3 -alkyl, $(C_1-C_3$ -Alkoxy)carbonyl- C_1-C_3 -alkyl; Halogen- $(C_1-C_3$ -alkyl)carbonyl- C_1-C_3 -alkyl, Halogen- $(C_1-C_3$ -alkoxy)carbonyl- C_1-C_3 -alkyl mit jeweils 1 bis 13 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; $(C_1-C_6$ -Alkyl)carbonyl, $(C_1-C_6$ -Alkoxy)carbonyl, $(C_1-C_6$ -Alkoxy- C_1-C_6 -alkyl)carbonyl, $(C_3-C_6$ -Cycloalkyl)carbonyl; $(C_1-C_6$ -Halogenalkyl)carbonyl, $(C_1-C_6$ -Halogenalkoxy)carbonyl, $(\text{Halogen-}C_1-C_6\text{-alkoxy-}C_1-C_6\text{-alkyl})$ carbonyl, $(C_3-C_6$ -Halogenocycloalkyl)carbonyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; oder $-C(=O)C(=O)R^1$, $-\text{CONR}^2R^3$ oder $-\text{CH}_2\text{NR}^4R^5$ steht,

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

X^6 für Chlor, Brom oder Iod steht,

in Gegenwart einer Base und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

Schließlich wurde gefunden, dass die neuen 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I) sehr gute mikrobizide Eigenschaften besitzen und zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen sowohl im Pflanzenschutz als auch im Materialschutz verwendbar sind.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I) eine wesentlich bessere fungizide Wirksamkeit als die konstitutionell ähnlichsten, vorbekannten Wirkstoffe gleicher Wirkungsrichtung.

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

Die erfindungsgemäßen 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugte Restdefinitionen der vorstehenden und nachfolgend genannten Formeln sind im Folgenden angegeben. Diese Definitionen gelten für die Endprodukte der Formel (I) wie für alle Zwischenprodukte gleichermaßen.

- A steht bevorzugt für O (Sauerstoff).
- A steht außerdem bevorzugt für S (Schwefel).
- 5 Hal steht bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom oder Iod.
- Hal steht besonders bevorzugt für Chlor, Brom oder Iod.
- Hal steht ganz besonders bevorzugt für Iod.
- 10 R steht bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₃-alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl; C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl, Halogen-C₁-C₃-alkoxy-C₁-C₃-alkyl, C₃-C₆-Halogenocycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; Formyl, Formyl-C₁-C₃-alkyl, (C₁-C₃-Alkyl)carbonyl-C₁-C₃-alkyl, (C₁-C₃-Alkoxy)carbonyl-C₁-C₃-alkyl; Halogen-(C₁-C₃-alkyl)carbonyl-C₁-C₃-alkyl, Halogen-(C₁-C₃-alkoxy)carbonyl-C₁-C₃-alkyl mit jeweils 1 bis 13 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen;
- 15 (C₁-C₆-Alkyl)carbonyl, (C₁-C₆-Alkoxy)carbonyl, (C₁-C₃-Alkoxy-C₁-C₃-alkyl)carbonyl, (C₃-C₆-Cycloalkyl)carbonyl; (C₁-C₆-Halogenalkyl)carbonyl, (C₁-C₆-Halogenalkoxy)carbonyl, (Halogen-C₁-C₃-alkoxy-C₁-C₃-alkyl)carbonyl, (C₃-C₆-Halogenocycloalkyl)carbonyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; oder -C(=O)C(=O)R¹, -CONR²R³ oder -CH₂NR⁴R⁵.
- 20 R steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butyl, Pentyl oder Hexyl, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder iso-Propylsulfinyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder iso-Propylsulfonyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butylsulfonyl, Methoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl,
- 25 Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Trifluorethyl, Difluor-methylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl, Trifluormethyl-sulfonyl, Trifluormethoxymethyl; Formyl, -CH₂-CHO, -(CH₂)₂-CHO, -CH₂-CO-CH₃, -CH₂-CO-CH₂CH₃, -CH₂-CO-CH(CH₃)₂, -(CH₂)₂-CO-CH₃, -(CH₂)₂-CO-CH₂CH₃, -(CH₂)₂-CO-CH(CH₃)₂, -CH₂-CO₂CH₃, -CH₂-CO₂CH₂CH₃, -CH₂-CO₂CH(CH₃)₂, -(CH₂)₂-CO₂CH₃, -(CH₂)₂-CO₂CH₂CH₃, -(CH₂)₂-CO₂CH(CH₃)₂, -CH₂-CO-CF₃, -CH₂-CO-CCl₃, -CH₂-CO-CH₂CF₃, -CH₂-CO-CH₂CCl₃, -(CH₂)₂-CO-CH₂CF₃, -(CH₂)₂-CO-CH₂CCl₃, -CH₂-CO₂CH₂CF₃, -CH₂-CO₂CH₂CCl₃, -CH₂-CO₂CH₂CF₃, -CH₂-CO₂CH₂CCl₃, -(CH₂)₂-CO₂CH₂CF₃, -(CH₂)₂-CO₂CH₂CCl₃, -(CH₂)₂-CO₂CH₂CF₃, -(CH₂)₂-CO₂CH₂CCl₃; Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, n-Propylcarbonyl, iso-Propylcarbonyl, tert-Butylcarbonyl,
- 30 Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, tert-Butoxycarbonyl, Cyclopropylcarbonyl; Trifluorme-thylcarbonyl, Trifluormethoxycarbonyl, oder -C(=O)C(=O)R¹, -CONR²R³ oder -CH₂NR⁴R⁵.

- R steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Methoxymethyl, Formyl, $-\text{CH}_2\text{-CHO}$, $-(\text{CH}_2)_2\text{-CHO}$, $-\text{CH}_2\text{-CO-CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CO-CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{C}(=\text{O})\text{CHO}$, $-\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$, $-\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $-\text{C}(=\text{O})\text{CO}_2\text{CH}_3$, $-\text{C}(=\text{O})\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
- 5 R¹ steht bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl; C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Halogen-C₁-C₆-alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₅-C₆-Halogenocycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen.
- R¹ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, tert-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy, tert-Butoxy, Methoxymethyl, Cyclopropyl; Trifluor-
 10 methyl, Trifluormethoxy.
- R² und R³ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl; C₁-C₆-Halogenalkyl, Halogen-C₁-C₆-alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₅-C₆-Halogenocycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen.
- 15 R² und R³ bilden außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, bevorzugt einen gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituierten gesättigten Heterocyclus mit 5 oder 6 Ringatomen, wobei der Heterocyclus 1 oder 2 weitere, nicht benachbarte Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel oder NR⁶ enthalten kann.
- 20 R² und R³ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butyl, Methoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl; Trifluormethyl, Trichlormethyl, Trifluorethyl, Trifluormethoxymethyl.
- R² und R³ bilden außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, besonders
 25 bevorzugt einen gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom oder Methyl substituierten gesättigten Heterocyclus aus der Reihe Morpholin, Thiomorpholin oder Piperazin, wobei das Piperazin am zweiten Stickstoffatom durch R⁶ substituiert sein kann.
- 30 R⁴ und R⁵ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl; C₁-C₆-Halogenalkyl, C₅-C₆-Halogenocycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen.
- R⁴ und R⁵ bilden außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, bevorzugt
 35 einen gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituierten gesättigten Heterocyclus mit 5 oder 6 Ringatomen, wobei der

Heterocyclus 1 oder 2 weitere, nicht benachbarte Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel oder NR⁶ enthalten kann.

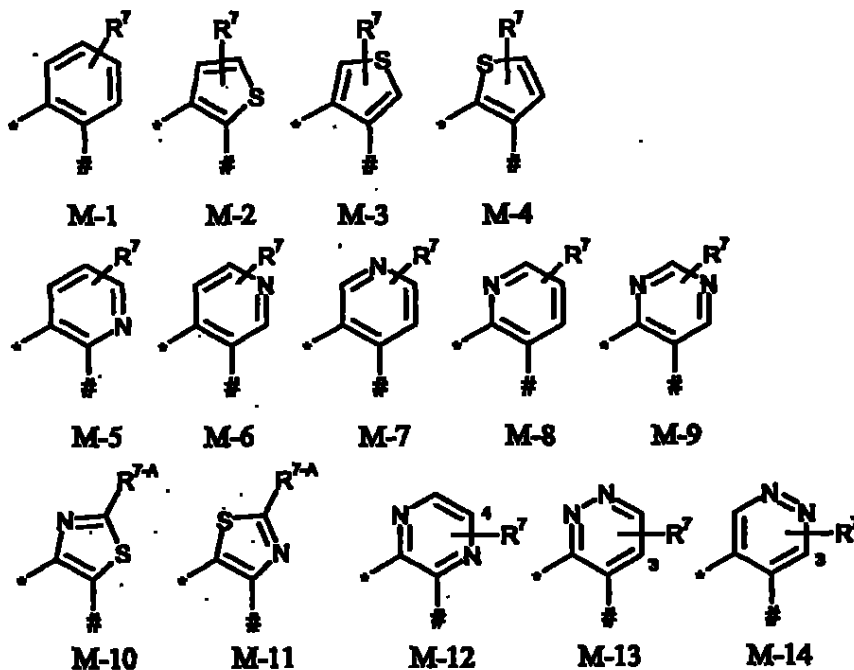
R⁴ und R⁵ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butyl, Methoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl; Trifluormethyl, Trichlormethyl, Trifluorethyl, Trifluormethoxymethyl.

R⁴ und R⁵ bilden außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, besonders bevorzugt einen gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom oder Methyl substituierten gesättigten Heterocyclus aus der Reihe Morpholin, Thiomorpholin oder Piperazin, wobei das Piperazin am zweiten Stickstoffatom durch R⁶ substituiert sein kann.

R⁶ steht bevorzugt für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl.

R⁶ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butyl.

M steht bevorzugt für einen der folgenden Cyclen



wobei die mit „#“ markierte Bindung mit dem Amid, die mit „*“ markierte Bindung mit dem Rest Z verknüpft ist.

M steht besonders bevorzugt für einen Cyclus ausgewählt aus M-1, M-2, M-3, M-4, M-5, M-6, M-9, M-10 und M-11.

M steht ganz besonders bevorzugt für einen Cyclus ausgewählt aus M-1, M-2, M-5, M-6, M-9, M-10 und M-11.

- M steht insbesondere bevorzugt für den Cychus M-1.
- M steht außerdem insbesondere bevorzugt für den Heterocyclus M-2.
- M steht außerdem insbesondere bevorzugt für den Heterocyclus M-5.
- M steht außerdem insbesondere bevorzugt für den Heterocyclus M-6.
- 5 M steht außerdem insbesondere bevorzugt für den Heterocyclus M-9.
- M steht außerdem insbesondere bevorzugt für den Heterocyclus M-10.
- M steht außerdem insbesondere bevorzugt für den Heterocyclus M-11.
- R⁷ steht bevorzugt für Wasserstoff.
- 10 R⁷ steht für den Fall, dass M für M-1 steht; außerdem bevorzugt für Fluor, wobei Fluor besonders bevorzugt in 4-, 5- oder 6-Position, ganz besonders bevorzugt in 4- oder 6-Position, insbesondere in 4-Position des Anilidrestes steht [vgl. oben Formel (I)].
- R⁷ steht für den Fall, dass M für M-1 steht; außerdem bevorzugt für Chlor, wobei Chlor besonders bevorzugt in 5-Position des Anilidrestes steht [vgl. oben Formel (I)].
- 15 R⁷ steht für den Fall, dass M für M-1 steht; außerdem bevorzugt für Methyl, wobei Methyl besonders bevorzugt in 3-Position des Anilidrestes steht [vgl. oben Formel (I)].
- R⁷ steht für den Fall, dass M für M-1 steht; außerdem bevorzugt für Trifluormethyl, wobei Trifluormethyl besonders bevorzugt in 4- oder 5-Position des Anilidrestes steht [vgl. oben Formel (I)].
- R⁷ steht für den Fall, dass M für M-2, M-3 oder M-4 steht; außerdem bevorzugt für Chlor, wobei Chlor besonders bevorzugt in 5-Position (M-2, M-3) oder in 3-Position (M-4) steht.
- 20 R⁷ steht für den Fall, dass M für M-2, M-3 oder M-4 steht; außerdem bevorzugt für Methyl, wobei Methyl besonders bevorzugt in 5-Position (M-2, M-3) oder in 3-Position (M-4) steht.
- R⁷ steht für den Fall, dass M für M-5, M-6, M-7 oder M-8 steht; außerdem bevorzugt für Fluor, wobei Fluor besonders bevorzugt in 6-Position (M-5, M-6) oder in 3-Position (M-7, M-8) steht.
- 25 R⁷ steht für den Fall, dass M für M-5, M-6, M-7 oder M-8 steht; außerdem bevorzugt für Chlor, wobei Chlor besonders bevorzugt in 6-Position (M-5, M-6) oder in 3-Position (M-7, M-8) steht.
- R⁷ steht für den Fall, dass M für M-5, M-6, M-7 oder M-8 steht; außerdem bevorzugt für Methyl, wobei Methyl besonders bevorzugt in 4-Position (M-5) oder in 3-Position (M-6, M-7, M-8) steht.
- 30 R⁷ steht für den Fall, dass M für M-9 steht; außerdem bevorzugt für Methyl, wobei Methyl besonders bevorzugt in 3-Position steht.
- R⁷ steht für den Fall, dass M für M-9 steht; außerdem bevorzugt für Trifluormethyl, wobei Trifluormethyl besonders bevorzugt in 3-Position steht.
- 35 R⁷ steht für den Fall, dass M für M-12 steht; außerdem bevorzugt für Methyl, wobei Methyl besonders bevorzugt in 4-Position steht.

- R⁷ steht für den Fall, dass M für M-12 steht, außerdem bevorzugt für Trifluormethyl, wobei Tri-
 fluormethyl besonders bevorzugt in 4-Position steht.
- R⁷ steht für den Fall, dass M für M-13 steht, außerdem bevorzugt für Methyl, wobei Methyl
besonders bevorzugt in 3-Position steht.
- 5 R⁷ steht für den Fall, dass M für M-13 steht, außerdem bevorzugt für Trifluormethyl, wobei Tri-
 fluormethyl besonders bevorzugt in 3-Position steht.
- R⁷ steht für den Fall, dass M für M-14 steht, außerdem bevorzugt für Methyl, wobei Methyl
besonders bevorzugt in 3-Position steht.
- 10 R⁷ steht für den Fall, dass M für M-14 steht, außerdem bevorzugt für Trifluormethyl, wobei Tri-
 fluormethyl besonders bevorzugt in 3-Position steht.
- R^{7A} steht bevorzugt für Wasserstoff.
- R^{7A} steht außerdem bevorzugt für Methyl.
- R^{7A} steht außerdem bevorzugt für Trifluormethyl.
- 15 Z steht bevorzugt für Z¹.
- Z¹ steht bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituier-
 tes Phenyl, wobei die Substituenten jeweils aus der Liste W¹ ausgewählt sind.
- Z¹ steht besonders bevorzugt für einfach substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der
- 20 Liste W¹ ausgewählt sind.
- Z¹ steht auch besonders bevorzugt für zweifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl,
 wobei die Substituenten aus der Liste W¹ ausgewählt sind.
- Z¹ steht auch besonders bevorzugt für dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl,
 wobei die Substituenten aus der Liste W¹ ausgewählt sind.
- 25 Z¹ steht ganz besonders bevorzugt für einfach in 4-Position substituiertes Phenyl, wobei die
 Substituenten aus der Liste W¹ ausgewählt sind.
- Z¹ steht ganz besonders bevorzugt für zweifach, gleich oder verschieden in 3,4-Position
 substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Liste W¹ ausgewählt sind.
- 30 Z¹ steht ganz besonders bevorzugt für zweifach, gleich oder verschieden in 2,3-Position
 substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Liste W¹ ausgewählt sind.
- Z¹ steht ganz besonders bevorzugt für zweifach, gleich oder verschieden in 2,4-Position
 substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Liste W¹ ausgewählt sind.
- Z¹ steht ganz besonders bevorzugt für zweifach, gleich oder verschieden in 3,5-Position
 substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Liste W¹ ausgewählt sind.
- 35 Z¹ steht ganz besonders bevorzugt für dreifach, gleich oder verschieden in 2,4,6-Position
 substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Liste W¹ ausgewählt sind.

- W¹ steht für Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl;
 jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Hydroxyalkyl, Oxoalkyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl,
 5 Alkylthioalkyl, Dialkoxyalkyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen;
 jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen;
 jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio,
 10 Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;
 jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 11 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;
 jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Arylalkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyloxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen Kohlenwasserstoffketten, Alkenylcarbonyl oder Alkynylcarbonyl, mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen Kohlenwasserstoffketten;
 15 Cycloalkyl oder Cycloalkyloxy mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen;
 jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Oxo, Methyl, Trifluormethyl oder Ethyl substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Alkylen mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, Oxyalkylen mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen oder Dioxyalkylen mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen;
 oder die Gruppierung $-C(Q^1)=N-Q^2$, worin
 25 Q¹ für Wasserstoff, Hydroxy oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen oder Cycloalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht und
 Q² für Hydroxy, Amino, Methylamino, Phenyl, Benzyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino oder Phenyl substituiertes Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder für Alkenyloxy oder Alkynyloxy mit jeweils 2 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,
 30 sowie jeweils gegebenenfalls im Ringteil einfach bis dreifach durch Halogen, und/ oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Benzoyl, Benzoylphenyl, Cinnamoyl, Heterocyclyl oder Phenylalkyl, Phenylalkyloxy, Phenylalkylthio, oder Heterocyclylalkyl, mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen Alkylteilen.

W¹ steht bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, jeweils zweifach verknüpftes Difluormethylenedioxy oder Tetrafluorethylenedioxy,

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

Q¹ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Trifluormethyl steht und

Q² für Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Propoxy oder Isopropoxy steht.

Z steht auch bevorzugt für Z².

10 Z² steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl oder Bicycloalkyl mit jeweils 3 bis 10 Kohlenstoffatomen.

Z² steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Chlor und/oder Methyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, 15 Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Bicyclo[2.2.1]heptyl oder Bicyclo[2.2.2]octyl.

Z² steht ganz besonders bevorzugt für durch Chlor und Methyl substituiertes Cyclopropyl.

Z steht auch bevorzugt für Z³.

20 Z³ steht bevorzugt für unsubstituiertes C₂-C₂₀-Alkyl oder für einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di(C₁-C₆-alkyl)amino, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Halogenalkylamino, Halogen-di(C₁-C₆-alkyl)amino, -SiR⁹R⁹R¹⁰ und/oder C₂-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls einfach bis 25 vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiert sein kann.

Z³ steht besonders bevorzugt für unsubstituiertes C₂-C₂₀-Alkyl.

30 Z³ steht auch besonders bevorzugt für durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di(C₁-C₆-alkyl)amino, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Halogenalkylamino, Halogen-di(C₁-C₆-alkyl)amino mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, -SiR⁹R⁹R¹⁰, Cyclopropyl, Dichlorcyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl; ganz besonders bevorzugt für durch Fluor, Chlor, Methylthio, Ethylthio, n- oder iso-Propylthio, n-, iso-, sec-, tert-Butylthio, Pentylthio, Hexylthio, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder iso-Propylsulfonyl, n-, iso-, sec-, tert-Butylsulfonyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy, n-, iso-, sec-, tert-Butoxy, Methyl-

35

amino, Ethylamino, n- oder iso-Propylamino, n-, iso-, sec-, tert-Butylamino, Dimethylamino, Diisopropylamino, Trifluormethylthio, Trifluormethoxy, $-\text{SiR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$, Cyclopropyl, Dichlorocyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl.

5 Z steht auch bevorzugt für Z^4 .

Z^4 steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylthio, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylsulfinyl, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylsulfonyl, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylamino, Di($\text{C}_1\text{-C}_6$ -alkyl)amino, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Halogenalkylthio, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Halogenalkylsulfinyl, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Halogenalkylsulfonyl, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Halogenalkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Halogenalkylamino, Halogen-di($\text{C}_1\text{-C}_6$ -alkyl)amino, $-\text{SiR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$ und/oder $\text{C}_7\text{-C}_8$ -Cycloalkyl substituiertes $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Alkenyl oder $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Alkynyl, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl und/oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Halogenalkyl substituiert sein kann.

Z^4 steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylthio, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylsulfinyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylsulfonyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylamino, Di($\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkyl)amino, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Halogenalkylthio, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Halogenalkylsulfinyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Halogenalkylsulfonyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Halogenalkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Halogenalkylamino, Halogen-di($\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkyl)amino mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, $-\text{SiR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$, Cyclopropyl, Dichlorcyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl substituiertes $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Alkenyl oder $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Alkynyl.

20 Z^4 steht ganz besonders bevorzugt für $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Alkenyl oder $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Alkynyl.

R^8 und R^9 stehen unabhängig voneinander bevorzugt für $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_3$ -Alkoxy- $\text{C}_1\text{-C}_3$ -alkyl oder $\text{C}_1\text{-C}_3$ -Alkylthio- $\text{C}_1\text{-C}_3$ -alkyl.

25 R^8 und R^9 stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Methylthiomethyl, Ethylthiomethyl, Methylthioethyl oder Ethylthioethyl.

R^8 und R^9 stehen unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt für Methyl, Methoxy, Methoxymethyl oder Methylthiomethyl.

R^8 und R^9 stehen insbesondere bevorzugt jeweils für Methyl.

30

R^{10} steht bevorzugt für $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_3$ -Alkoxy- $\text{C}_1\text{-C}_3$ -alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_3$ -Alkylthio- $\text{C}_1\text{-C}_3$ -alkyl, $\text{C}_7\text{-C}_8$ -Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl.

35 R^{10} steht besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, sec-, iso- oder tert-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy, n-, sec-, iso- oder tert-Butoxy, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Methylthiomethyl, Ethylthiomethyl, Methylthioethyl, Ethylthioethyl, Cyclopropyl, Phenyl oder Benzyl.

- R^{10} steht ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, iso- oder tert-Butyl, Methoxy, iso-Propoxy, iso- oder tert-Butoxy, Methoxymethyl, Methylthiomethyl oder Phenyl.
- R^{10} steht insbesondere bevorzugt für Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, iso- oder tert-Butyl, Methoxy, iso-Propoxy, iso- oder tert-Butoxy.
- 5 R^{10} steht hervorgehoben für Methyl.

M und Z stehen auch bevorzugt gemeinsam für 1,1,3-Trimethyl-1H-2,3-dihydro-inden-4-yl, 1,3-Dimethyl-1H-2,3-dihydro-inden-4-yl, 1,1,3-Trimethyl-1,3-dihydro-2-benzofuran-4-yl, 1,3-Dimethyl-1,3-dihydro-2-benzofuran-4-yl, 1,1,3-Trimethyl-1,3-dihydro-2-benzothien-4-yl oder 1,3-Dimethyl-1,3-dihydro-2-benzothien-4-yl.

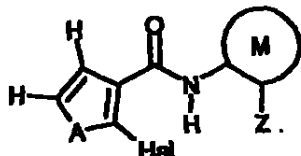
M und Z stehen auch besonders bevorzugt gemeinsam für 1,1,3-Trimethyl-1H-2,3-dihydro-inden-4-yl.

Bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (I), in welcher alle Reste jeweils die oben genannten bevorzugten Bedeutungen haben.

- 15 Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (I), in welcher alle Reste jeweils die oben genannten besonders bevorzugten Bedeutungen haben.

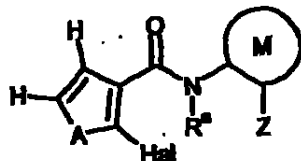
Bevorzugt und jeweils als Teilmenge der oben genannten Verbindungen der Formel (I) zu verstehen sind folgende Gruppen von neuen Carboxamiden:

- 20 Gruppe 1: 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-b)



in welcher A, Hal, R, M und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben.

- Gruppe 2: 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-c)



(I-c)

25

in welcher A, Hal, R^a , M und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben.

- R^a steht bevorzugt für C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_6 -Alkylsulfonyl, C_1 - C_6 -Alkoxy- C_1 - C_6 -alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl; C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkylthio, C_1 - C_6 -Halogenalkylsulfinyl, C_1 - C_6 -Halogenalkylsulfonyl, Halogen- C_1 - C_6 -alkoxy- C_1 - C_6 -alkyl, C_3 - C_6 -Halogen-cycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; Formyl, Formyl- C_1 - C_6 -
- 30

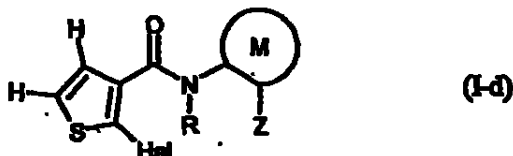
alkyl, (C₁-C₃-Alkyl)carbonyl-C₁-C₃-alkyl, (C₁-C₃-Alkoxy)carbonyl-C₁-C₃-alkyl; Halogen-(C₁-C₃-alkyl)carbonyl-C₁-C₃-alkyl, Halogen-(C₁-C₃-alkoxy)carbonyl-C₁-C₃-alkyl mit jeweils 1 bis 13 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen;

(C₁-C₆-Alkyl)carbonyl, (C₁-C₆-Alkoxy)carbonyl, (C₁-C₃-Alkoxy-C₁-C₃-alkyl)carbonyl, (C₃-C₆-Cycloalkyl)carbonyl; (C₁-C₆-Halogenalkyl)carbonyl, (C₁-C₆-Halogenalkoxy)carbonyl, (Halogen-C₁-C₃-alkoxy-C₁-C₃-alkyl)carbonyl, (C₃-C₆-Halogenocycloalkyl)carbonyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; oder -C(=O)C(=O)R¹, -CONR²R³ oder -CH₂NR⁴R⁵.

R⁴ steht besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butyl, Pentyl oder Hexyl, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder iso-Propylsulfinyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder iso-Propylsulfonyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butylsulfonyl, Methoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Trifluorethyl, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl, Trifluormethylsulfonyl, Trifluormethoxymethyl; Formyl, -CH₂-CHO, -(CH₂)₂-CHO, -CH₂-CO-CH₃, -CH₂-CO-CH₂CH₃, -CH₂-CO-CH(CH₃)₂, -(CH₂)₂-CO-CH₃, -(CH₂)₂-CO-CH₂CH₃, -(CH₂)₂-CO-CH(CH₃)₂, -CH₂-CO₂CH₃, -CH₂-CO₂CH₂CH₃, -CH₂-CO₂CH(CH₃)₂, -(CH₂)₂-CO₂CH₃, -(CH₂)₂-CO₂CH₂CH₃, -(CH₂)₂-CO₂CH(CH₃)₂, -CH₂-CO-CF₃, -CH₂-CO-CCl₃, -CH₂-CO-CH₂CF₃, -CH₂-CO-CH₂CCl₃, -(CH₂)₂-CO-CH₂CF₃, -(CH₂)₂-CO-CH₂CCl₃, -CH₂-CO₂CH₂CF₃, -CH₂-CO₂CF₃CF₃, -CH₂-CO₂CH₂CCl₃, -CH₂-CO₂CCl₂CCl₃, -(CH₂)₂-CO₂CH₂CF₃, -(CH₂)₂-CO₂CF₃CF₃, -(CH₂)₂-CO₂CH₂CCl₃, -(CH₂)₂-CO₂CCl₂CCl₃; Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, n-Propylcarbonyl, iso-Propylcarbonyl, tert-Butylcarbonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, tert-Butoxycarbonyl, Cyclopropylcarbonyl; Trifluormethylcarbonyl, Trifluormethoxycarbonyl, oder -C(=O)C(=O)R¹, -CONR²R³ oder -CH₂NR⁴R⁵.

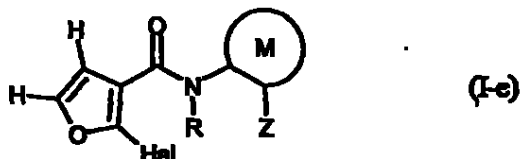
R⁴ steht ganz besonders bevorzugt für Methyl, Methoxymethyl, Formyl, -CH₂-CHO, -(CH₂)₂-CHO, -CH₂-CO-CH₃, -CH₂-CO-CH₂CH₃, -CH₂-CO-CH(CH₃)₂, -C(=O)CHO, -C(=O)C(=O)CH₃, -C(=O)C(=O)CH₂OCH₃, -C(=O)CO₂CH₃, -C(=O)CO₂CH₂CH₃.

Gruppe 3: 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-d)



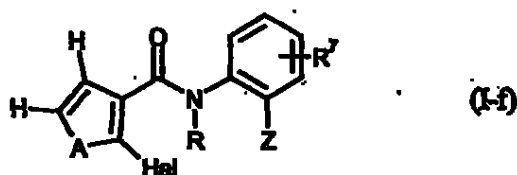
in welcher Hal, R, M und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Gruppe 4: 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-e)



in welcher Hal, R, M und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Gruppe 5: 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-f)

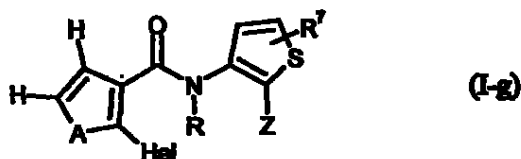


in welcher A, Hal, R, R⁷ und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-f), in welcher A für S (Schwefel) steht.

Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (I-f), in welcher A für O (Sauerstoff) steht.

10 Gruppe 6: 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-g)



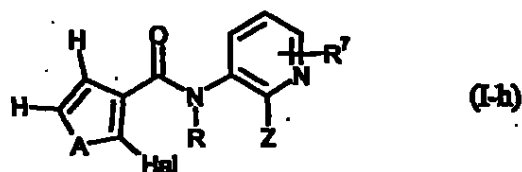
in welcher A, Hal, R, R⁷ und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-g), in welcher A für S (Schwefel) steht.

Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (I-g), in welcher A für O (Sauerstoff) steht.

15

Gruppe 7: 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-h)

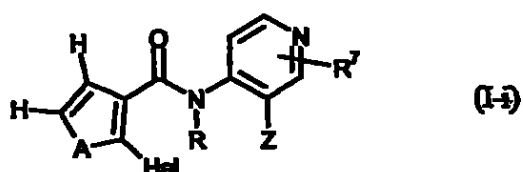


in welcher A, Hal, R, R⁷ und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-h), in welcher A für S (Schwefel) steht.

20 Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (I-h), in welcher A für O (Sauerstoff) steht.

Gruppe 8: 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-i)



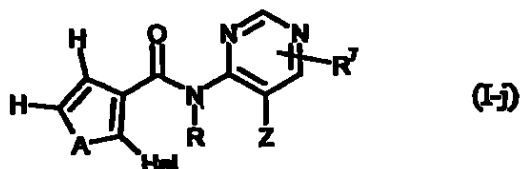
in welcher A, Hal, R, R⁷ und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-i), in welcher A für S (Schwefel) steht.

Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (I-i), in welcher A für O (Sauerstoff) steht.

5

Gruppe 9: 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-j)

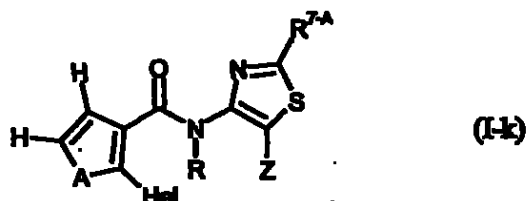


in welcher A, Hal, R, R⁷ und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-j), in welcher A für S (Schwefel) steht.

10 Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (I-j), in welcher A für O (Sauerstoff) steht.

Gruppe 10: 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-k)

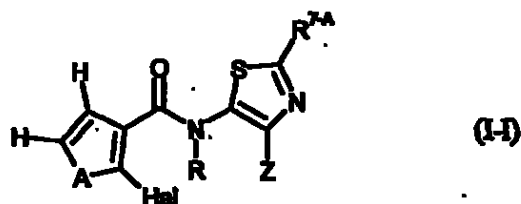


in welcher A, Hal, R, R⁷ und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben.

15 Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-k), in welcher A für S (Schwefel) steht.

Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (I-k), in welcher A für O (Sauerstoff) steht.

Gruppe 11: 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-l)

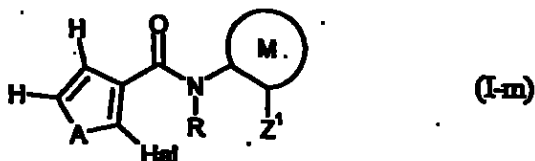


20 in welcher A, Hal, R, R⁷ und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-l), in welcher A für S (Schwefel) steht.

Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (I-l), in welcher A für O (Sauerstoff) steht.

Gruppe 12: 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-m)

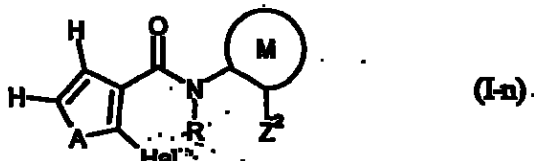


in welcher A, Hal, R, M und Z¹ die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-m), in welcher A für S (Schwefel) steht.

5 Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (I-m), in welcher A für O (Sauerstoff) steht.

Gruppe 13: 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-n)

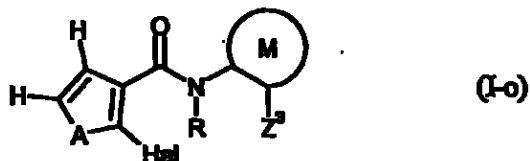


in welcher A, Hal, R, M und Z² die oben angegebenen Bedeutungen haben.

10 Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-n), in welcher A für S (Schwefel) steht.

Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (I-n), in welcher A für O (Sauerstoff) steht.

Gruppe 14: 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-o)

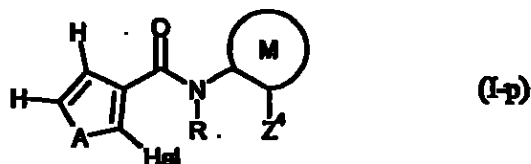


15 in welcher A, Hal, R, M und Z³ die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-o), in welcher A für S (Schwefel) steht.

Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (I-o), in welcher A für O (Sauerstoff) steht.

Gruppe 15: 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-p)



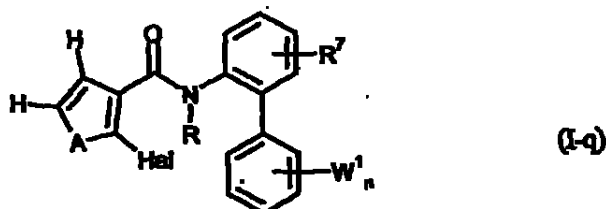
20

in welcher A, Hal, R, M und Z⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-p), in welcher A für S (Schwefel) steht.

Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (I-p), in welcher A für O (Sauerstoff) steht.

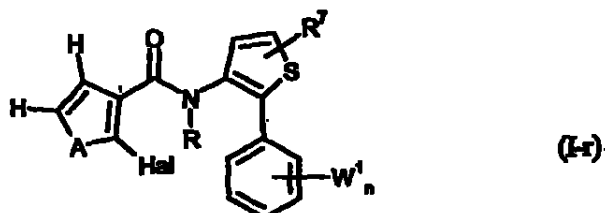
25 Gruppe 16: 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-q)



in welcher A, Hal, R, R⁷ und W¹ die oben angegebenen Bedeutungen haben und n für 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 steht, wobei die Substituenten W¹ gleich oder verschieden sein können, wenn n für 2, 3, 4 oder 5 steht.

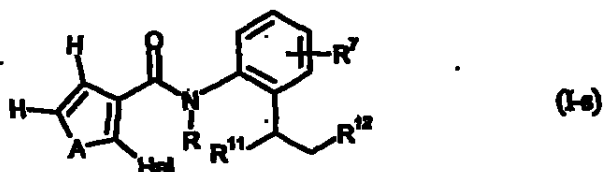
- 5 Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-q), in welcher A für S (Schwefel) steht.
Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (I-q), in welcher A für O (Sauerstoff) steht.

Gruppe 17: 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-r)



- 10 in welcher A, Hal, R, R⁷ und W¹ die oben angegebenen Bedeutungen haben und n für 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 steht, wobei die Substituenten W¹ gleich oder verschieden sein können, wenn n für 2, 3, 4 oder 5 steht.
Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-r), in welcher A für S (Schwefel) steht.
Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (I-r), in welcher A für O (Sauerstoff) steht.

15 Gruppe 18: 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-s)



in welcher

A, Hal, R und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

R¹¹ für Wasserstoff oder Methyl steht,

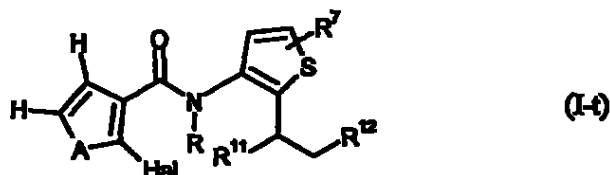
- 20 R¹² für -SiR⁸R⁹R¹⁰ steht, wobei R⁸, R⁹ und R¹⁰ die oben angegebenen Bedeutungen haben, oder für -CR¹³R¹⁴R¹⁵ steht, wobei R¹³ für Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, Di(C₁-C₄-alkyl)amino, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylamino oder Halogen-di(C₁-C₄-alkyl)amino steht, und R¹⁴
25 und R¹⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-

C₁-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alylamino, Di(C₁-C₄-alkyl)amino, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylamino oder Halogen-di(C₁-C₄-alkyl)amino stehen.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-s), in welcher A für S (Schwefel) steht.

5 Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (I-s), in welcher A für O (Sauerstoff) steht.

Gruppe 19: 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-t)



in welcher

10 A, Hal, R und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

R¹¹ für Wasserstoff oder Methyl steht,

R¹² für -SiR⁸R⁹R¹⁰ steht, wobei R⁸, R⁹ und R¹⁰ die oben angegebenen Bedeutungen haben, oder für -CR¹³R¹⁴R¹⁵ steht, wobei R¹³ für Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alylamino, Di(C₁-C₄-alkyl)amino, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylamino oder Halogen-di(C₁-C₄-alkyl)amino steht, und R¹⁴ und R¹⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alylamino, Di(C₁-C₄-alkyl)amino, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylamino oder Halogen-di(C₁-C₄-alkyl)amino stehen.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-t), in welcher A für S (Schwefel) steht.

Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (I-t), in welcher A für O (Sauerstoff) steht.

25 Hervorgehoben sind Verbindungen der Formel (I) (und ebenso der Gruppen 1 bis 19), in welcher R für Wasserstoff steht.

Hervorgehoben sind Verbindungen der Formel (I) (und ebenso der Gruppen 1 bis 19), in welcher R für Formyl steht.

Hervorgehoben sind außerdem Verbindungen der Formel (I) (und ebenso der Gruppen 1 bis 19), in welcher R für -C(=O)C(=O)R¹ steht, wobei R¹ die oben angegebenen Bedeutungen hat.

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

- Die Definition C_1 - C_{20} -Alkyl umfasst den größten hierin definierten Bereich für einen Alkylrest. Im Einzelnen umfasst diese Definition die Bedeutungen Methyl, Ethyl, n-, iso-Propyl, n-, iso-, sec-, tert-Butyl, sowie jeweils alle isomeren Pentyle, Hexyle, Heptyle, Octyle, Nonyle, Decyle, Undecyle, Dodecyle, Tridecyle, Tetradeccyle, Pentadecyle, Hexadecyle, Heptadecyle, Octadecyle, Nonadecyle und Eicosyle. Ein bevorzugter Bereich ist C_2 - C_{12} -Alkyl wie Ethyl und geradkettiges oder verzweigtes Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl und Dodecyl, besonders geradkettiges oder verzweigtes C_3 - C_{10} -Alkyl wie Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-3-methylpropyl, n-Heptyl, 1-Methylhexyl, 1-Ethylpentyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, Octyl, 1-Methylheptyl, 2-Methylheptyl, 1-Ethylhexyl, 2-Ethylhexyl, 1-Propylpentyl, 2-Propylpentyl, Nonyl, 1-Methyloctyl, 2-Methyloctyl, 1-Ethylheptyl, 2-Ethylheptyl, 1-Propylhexyl, 2-Propylhexyl, Decyl, 1-Methylnonyl, 2-Methylnonyl, 1-Ethylloctyl, 2-Ethylloctyl, 1-Propylheptyl und 2-Propylheptyl, insbesondere Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,1-Dimethylethyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 3-Methylpentyl, Heptyl, 1-Methylhexyl, 1-Ethyl-3-methylbutyl, 1-Methylheptyl, 1,2-Dimethylhexyl, 1,3-Dimethyloctyl, 4-Methyloctyl, 1,2,2,3-Tetramethylbutyl, 1,3,3-Trimethylbutyl, 1,2,3-Trimethylbutyl, 1,3-Dimethylpentyl, 1,3-Dimethylhexyl, 5-Methyl-3-hexyl, 2-Methyl-4-heptyl, 2,6-Dimethyl-4-heptyl und 1-Methyl-2-cyclopropylethyl.

- Durch Halogen substituiertes Alkyl steht beispielsweise für Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, Pentafluorethyl, 3-Chlor-1-methylbutyl, 2-Chlor-1-methylbutyl, 1-Chlorbutyl, 3,3-Dichlor-1-methylbutyl, 3-Chlor-1-methylbutyl, 1-Methyl-3-trifluormethylbutyl, 3-Methyl-1-trifluormethylbutyl.

- Der Substituent $-\text{SiR}^9\text{R}^{10}$ steht bevorzugt für folgende Reste: SiMe_3 , SiMe_2Et , $\text{SiMe}_2\text{CHMe}_2$, $\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CHMe}_2$, $\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3$, $\text{SiMe}_2\text{OCHMe}_2$, $\text{SiMe}_2\text{OCH}_2\text{CHMe}_2$, SiMe_2OMe , $\text{SiMe}_2\text{CMe}_3$, $\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}$.

- Die Definition C_2 - C_{20} -Alkanyl umfasst den größten hierin definierten Bereich für einen Alkanylrest. Im Einzelnen umfasst diese Definition die Bedeutungen Ethenyl, n-, iso-Propenyl, n-, iso-, sec-, tert-Butenyl, sowie jeweils alle isomeren Pentanyle, Hexanyle, Heptanyle, Octanyle, Nonenyle, Decanyle,

Undecenyle, Dodecenyle, Tridecenyle, Tetradecenyle, Pentadecenyle, Hexadecenyle, Heptadecenyle, Octadecenyle, Nonadecenyle und Eicosenyle, 1-Methyl-1-propenyl, 1-Ethyl-1-butenyl, 2,4-Dimethyl-1-pentenyl, 2,4-Dimethyl-2-pentenyl.

- 5 Die Definition C_2-C_{25} -Alkynyl umfasst den größten hierin definierten Bereich für einen Alkynylrest. Im Einzelnen umfasst diese Definition die Bedeutungen Ethinyl, n-, iso-Propinyl, n-, iso-, sec-, tert-Butinyl, sowie jeweils alle isomeren Pentinyle, Hexinyle, Heptinyle, Octinyle, Noninyle, Decinyle, Undecinyle, Dodecinyle, Tridecinyle, Tetradecinyle, Pentadecinyle, Hexadecinyle, Heptadecinyle, Octadecinyle, Nonadecinyle und Eicosinyle.

- 10 Gegebenenfalls substituierte Reste können einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei bei Mehrfachsubstitutionen die Substituenten gleich oder verschieden sein können. So schließt die Definition Dialkylamino auch eine unsymmetrisch durch Alkyl substituierte Aminogruppe wie z.B. Methyl-ethylamino ein.

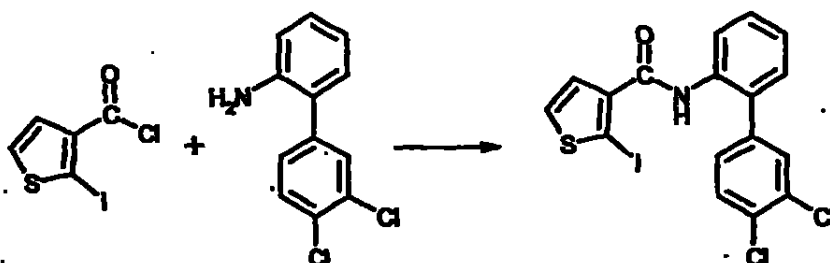
- 15 Durch Halogen substituierte Reste, wie z.B. Halogenalkyl, sind einfach oder mehrfach halogeniert. Bei mehrfacher Halogenierung können die Halogenatome gleich oder verschieden sein. Halogen steht dabei für Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere für Fluor, Chlor und Brom.

- 20 Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restdefinitionen bzw. Erläuterungen können zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden. Sie gelten für die Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechend. Insbesondere können die in den Gruppen 1 bis 18 genannten Verbindungen sowohl mit den allgemeinen wie auch mit bevorzugten, besonders bevorzugten usw. Bedeutungen kombiniert werden, wobei
25 auch hier jeweils alle Kombinationen zwischen den Vorzugsbereichen möglich sind. Beispielsweise können die Reste Hal und Z in der Formel (I-d) die allgemeinen Bedeutungen haben, während R die bevorzugten und M die besonders bevorzugten Bedeutungen hat.

Erläuterungen der Verfahren und Zwischenprodukte:

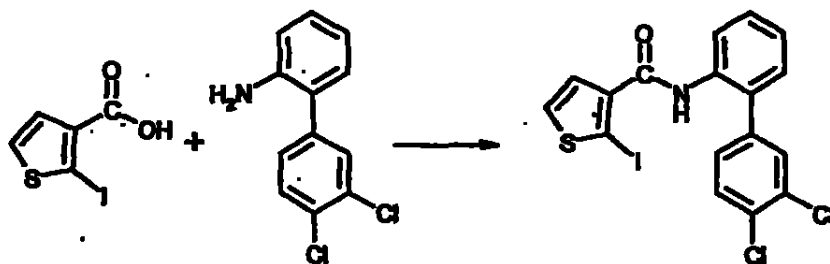
- 30 Verfahren (a)

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



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe benötigten Carbonsäure-Derivate sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel (II) haben A und Hal bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diese Reste angegeben wurden. X¹ steht bevorzugt für Chlor oder Hydroxy.

Verwendet man 2-Iodthiophen-3-carbonsäure und 3',4'-Dichlor-1,1'-biphenyl-2-amin als Ausgangsstoffe in Gegenwart von Kupplungsreagenzien, wie z.B. Dicyclohexylcarbodiimid, oder erzeugt das Säurehalogenid *in situ*, z.B. mit PyBrop (Bromo-tris-pyrrolidino-phosphonium hexafluorophosphat) oder Oxalylchlorid, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



Die Carbonsäure-Derivate der Formel (II) sind bekannt und/oder können nach bekannten Verfahren hergestellt werden (Heterocycles 1993, 36, 1867).

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

Die Ausgangsstoffe der Formel (III) sind größtenteils bekannt und/oder können nach bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. z.B. Bull. Korean Chem. Soc. 2000, 21, 165-166; Chem. Pharm. Bull. 1992, 40, 240-244; Heterocycles 1989, 29, 1013-1016; J. Med. Chem. 1996, 39, 892-903; Synthesis 1995, 713-16; Synth. Commun. 1994, 24, 267-272; Synthesis 1994, 142-144; DE-A

27 27 416; EP-A 0 824 099; EP-A 0 737 682, WO 93/11117, WO 03/080628; EP-A 0 545 099, EP-A 0 589 301, EP-A 0 589 313 und WO 02/38542).

Es ist auch möglich, zunächst Anilin-Derivate der Formel (III-a)



in welcher M und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, herzustellen und diese gegebenenfalls anschließend mit Halogeniden der Formel (XIII)



in welcher R⁴ und X⁶ die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart einer Base und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umzusetzen. [Die Reaktionsbedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) gelten entsprechend.]

Anilin-Derivate der Formel (III-b)

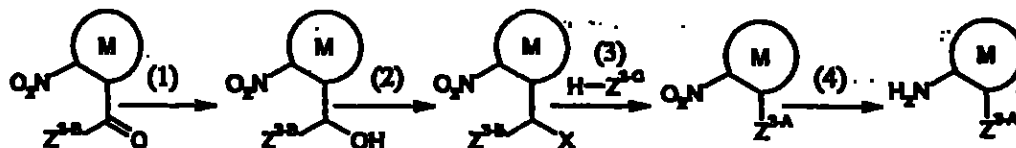


in welcher

M die oben angegebenen Bedeutungen hat und

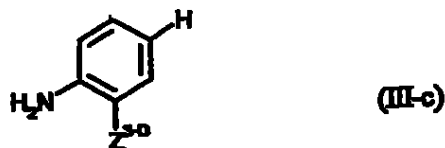
Z^{3A} für einfach durch Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylamino, Halogen-dialkylamino substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl steht,

20 werden beispielsweise gemäß folgenden Schema 1 erhalten:

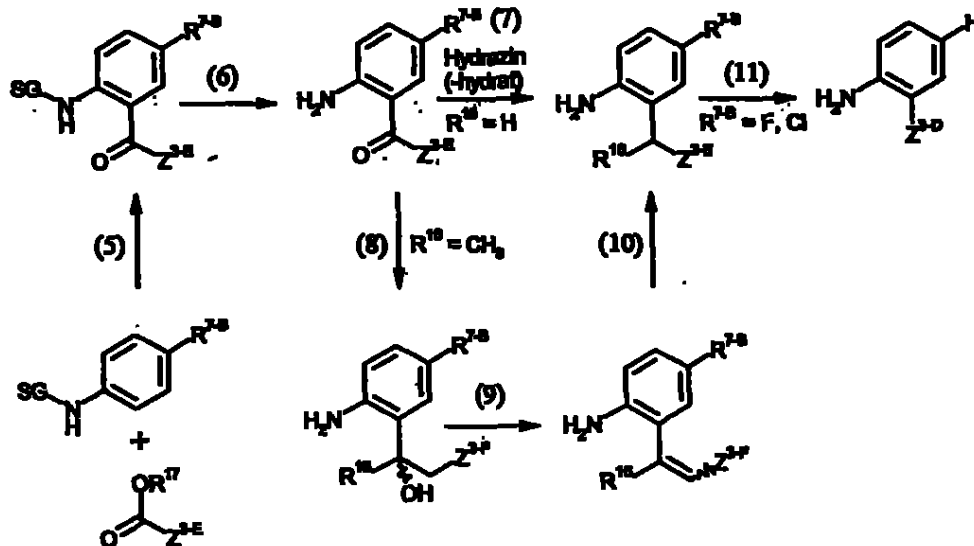


25 In diesem Schema 1 hat Z^{3A} die oben angegebenen Bedeutungen. Z^{3A} steht für unsubstituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, Z^{3C} für Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylamino oder Halogen-dialkylamino. X steht für Chlor, Brom oder Iod. Die für Z³ angegebenen Vorzugsbereiche gelten für die hier zur Anwendung kommenden Bedeutungen entsprechend.

Anilin-Derivate der Formel (III-c)



in welcher Z^{3-D} für einfach oder mehrfach durch Halogen substituiertes C_1 - C_{20} -Alkyl steht, werden beispielsweise gemäß folgenden Schema 2 erhalten:



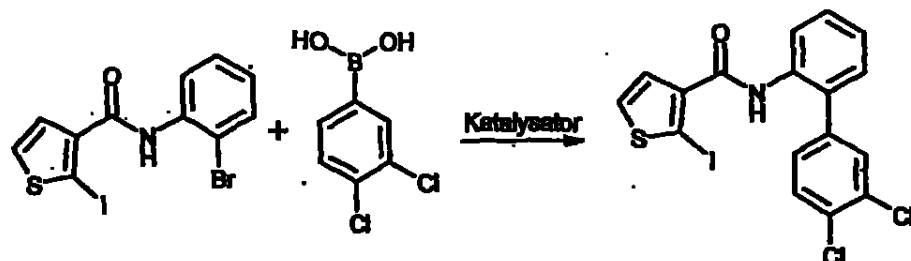
- 5 In diesem Schema 2 hat Z^{3-D} die oben angegebenen Bedeutungen. Z^{3-E} steht für einfach oder mehrfach durch Halogen substituiertes C_1 - C_{15} -Alkyl. Z^{3-F} steht für einfach oder mehrfach durch Halogen substituiertes C_1 - C_{17} -Alkyl. R^{7a} steht für Fluor, Chlor, Methyl, iso-Propyl, Methylthio oder Trifluormethyl. R^{1a} steht für Wasserstoff oder Methyl. SG steht für eine Schutzgruppe, bevorzugt Piv (tert-Butylcarbonyl), Boc (tert-Butoxycarbonyl-), Cbz (Benzylloxycarbonyl-), Trifluoroacetyl-, Fmoc (9-Fluorenylmethoxycarbonyl-) oder Troc (2,2,2-Trichlorethoxycarbonyl-). R^{17} steht für C_1 - C_4 -Alkyl, bevorzugt Methyl oder Ethyl.
- 10

Die für Z^3 und R^7 angegebenen Vorzugsbereiche gelten für die hier zur Anwendung kommenden Bedeutungen entsprechend.

15

Verfahren (b)

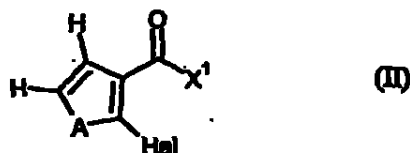
Verwendet man N-(2-Bromphenyl)-2-iodthiophen-3-carboxamid und 3,4-Dichlorphenylboronsäure als Ausgangsstoffe sowie einen Katalysator, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) als Ausgangsstoffe benötigten Halogencarboxamide sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel (IV) haben A, Hal, R und M bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden. X² steht für Brom oder Iod.

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

j) Carbonsäure-Derivate der Formel (II)



in welcher A, Hal und X¹ die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit Halogenanilinen der Formel (XIV),



in welcher R, M und X² die oben angegebenen Bedeutungen haben,

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

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

- Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Halogenaniline sind durch die Formel (XIV) allgemein definiert. In dieser Formel (XIV) haben R, M und X² bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) bzw. der Vorprodukte der Formel (III) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden.

Die Halogenaniline der Formel (XIV) sind handelsübliche Synthesochemikalien oder können nach bekannten Verfahren erhalten werden.

10

Es ist auch möglich, zunächst Halogenaniline der Formel (XIV-a)



in welcher M und X² die oben angegebenen Bedeutungen haben, herzustellen und diese gegebenenfalls anschließend mit Halogeniden der Formel (XIII)



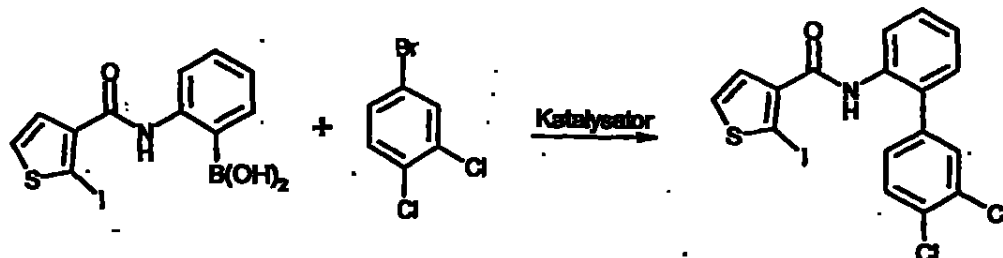
in welcher R² und X⁶ die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart einer Base und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umzusetzen. [Die Reaktionsbedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) gelten entsprechend.]

- 20 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Boronsäure-Derivate sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In dieser Formel (V) hat Z¹ bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für Z¹ angegeben wurden. G¹ und G² stehen jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen.
- 25

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

30 Verfahren c)

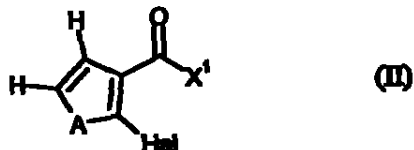
Verwendet man (2-[(2-Iod-3-thienyl)carbonyl]amino)phenyl)boronsäure und 4-Brom-1,2-dichlorbenzol als Ausgangsstoffe sowie einen Katalysator, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) als Ausgangsstoffe benötigten Boronsäure-Derivate sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In dieser Formel (VI) haben A, Hal, R und M bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden. G³ und G⁴ stehen jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen.

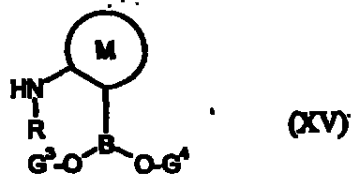
Die Boronsäure-Derivate der Formel (VI) sind noch nicht bekannt. Sie sind neue chemische Verbindungen und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung. Sie werden erhalten, indem man

k) ein Carbonsäure-Derivat der Formel (II)



in welcher A, Hal und X² die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit einem Anilinboronsäure-Derivat der Formel (XV)



in welcher R, M, G³ und G⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

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

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

Die weiterhin zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (k) als Ausgangsstoffe benötigten Anilinboronsäure-Derivate sind durch die Formel (XV) allgemein definiert. In dieser Formel (XV) haben R und M bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden. G³ und G⁴ stehen jeweils für Wasserstoff oder gemeinsam für Tetramethylethylen.

Die Anilinboronsäure-Derivate der Formel (XV) sind bekannte Syntheschemikalien oder können nach bekannten Verfahren erhalten werden.

Es ist auch möglich, zunächst Anilinboronsäure-Derivate der Formel (XV-a)



in welcher M, G³ und G⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben, herzustellen und diese gegebenenfalls anschließend mit Halogeniden der Formel (XIII)



in welcher R^a und X^b die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart einer Base und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umzusetzen. [Die Reaktionsbedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) gelten entsprechend.]

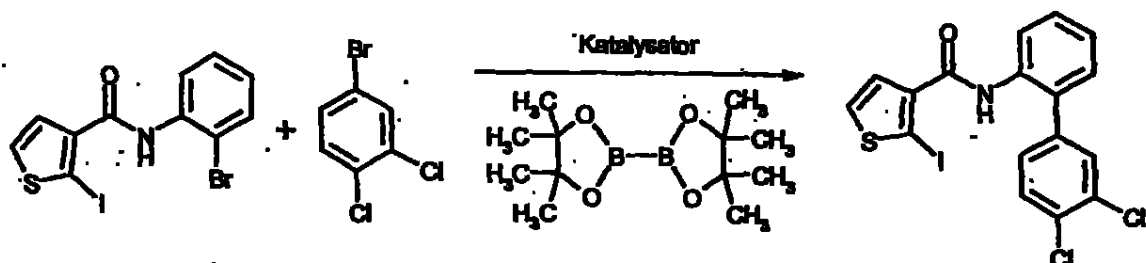
Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Phenyl-Derivate sind durch die Formel (VII) allgemein definiert. In dieser Formel (VII) hat Z¹ bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für Z¹ angegeben wurden. X³ steht für Chlor, Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonat.

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

30 Verfahren d)

Verwendet man N-(2-Bromphenyl)-2-iodthiophen-3-carboxamid und 4-Brom-1,2-dichlorbenzol als Ausgangsstoffe sowie einen Katalysator und 4,4,4',4',5,5',5',5'-Octamethyl-2,2'-bis-1,3,2-dioxaborolan,

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



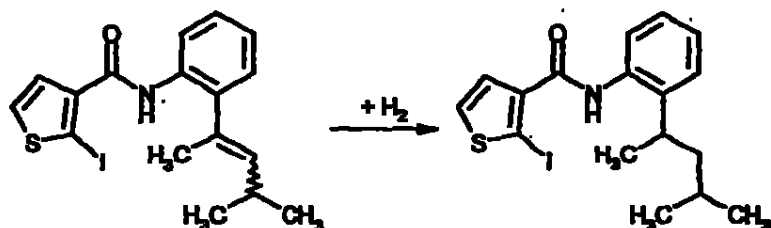
Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) als Ausgangsstoffe benötigten Halogencarboxamide der Formel (IV), sowie die Phenyl-Derivate der Formel (VII) sind bereits im Zusammenhang mit den erfindungsgemäßen Verfahren (b) und (c) beschrieben worden.

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

10

Verfahren e)

Hydriert man beispielsweise N-[2-(1,3-Dimethylbut-1-en-1-yl)phenyl]-2-iodothiophen-3-carboxamid, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



15

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) als Ausgangsstoffe benötigten 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide sind durch die Formel (I-a) allgemein definiert. In dieser Formel (I-a) haben A, Hal, R und M bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden.

20

25 X^1 steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C_1 - C_6 -Alkylthio, C_1 - C_6 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_6 -Alkylsulfonyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Aminyl, Di(C_1 - C_6 -alkyl)amino, C_1 - C_6 -Halogenalkylthio, C_1 - C_6 -Halogenalkylsulfinyl, C_1 - C_6 -Halogenalkylsulfonyl, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkylamino, Halogen-di(C_1 - C_6 -alkyl)amino, $-SiR^9R^{10}$ und/oder C_3 - C_6 -Cycloalkyl substituier-

tes C_2-C_{20} -Alkenyl oder C_2-C_{20} -Alkynyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C_1-C_6 -Alkyl und/oder C_1-C_6 -Halogenalkyl substituiert sein kann.

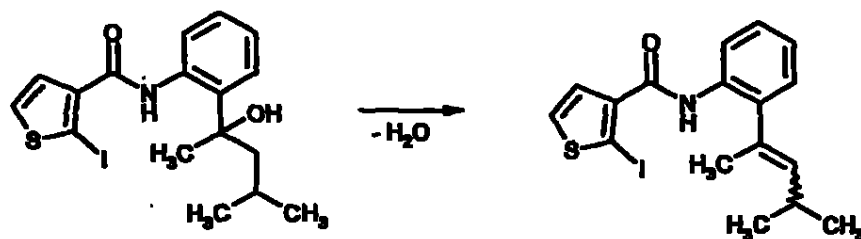
X¹ steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C_1-C_6 -Alkylthio, C_1-C_6 -Alkylsulfinyl, C_1-C_6 -Alkylsulfonyl, C_1-C_6 -Alkoxy, C_1-C_6 -Aminyl, Di- $(C_1-C_6$ -alkyl)amino, C_1-C_6 -Halogenalkylthio, C_1-C_6 -Halogenalkylsulfinyl, C_1-C_6 -Halogenalkylsulfonyl, C_1-C_6 -Halogenalkoxy, C_1-C_6 -Halogenalkylamino, Halogen-di $(C_1-C_6$ -alkyl)amino mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, $-SiR^9R^9R^{10}$, Cyclopropyl, Dichlorcyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl substituiertes C_2-C_{20} -Alkenyl oder C_2-C_{20} -Alkynyl.

X² steht ganz besonders bevorzugt für C_2-C_{20} -Alkenyl oder C_2-C_{20} -Alkynyl.

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

Verfahren (f)

Dehydriert man beispielsweise N-[2-(1-Hydroxy-1,3-dimethylbutyl)phenyl]-2-iodthiophen-3-carboxamid, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) als Ausgangsstoffe benötigten Hydroxyalkylcarbonsamide sind durch die Formel (VIII) allgemein definiert. In dieser Formel (VIII) haben A, Hal, R und M bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden.

X³ steht bevorzugt für gegebenenfalls zusätzlich einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C_1-C_6 -Alkylthio, C_1-C_6 -Alkylsulfinyl, C_1-C_6 -Alkylsulfonyl, C_1-C_6 -Alkoxy, C_1-C_6 -Aminyl, Di $(C_1-C_6$ -alkyl)amino, C_1-C_6 -Halogenalkylthio, C_1-C_6 -Halogenalkylsulfinyl, C_1-C_6 -Halogenalkylsulfonyl, C_1-C_6 -Halogenalkoxy, C_1-C_6 -Halogenalkylamino, Halogen-di $(C_1-C_6$ -alkyl)amino, $-SiR^9R^9R^{10}$ und/oder C_3-C_6 -Cycloalkyl substituiert.

tes C_2-C_{12} -Hydroxyalkyl, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1-C_4 -Alkyl substituiert sein kann.

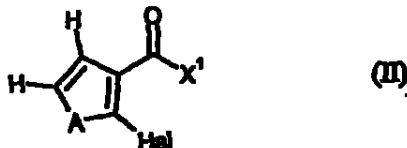
X^5 steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C_1-C_6 -Alkylthio, C_1-C_6 -Alkylsulfinyl, C_1-C_6 -Alkylsulfonyl, C_1-C_6 -Alkoxy, C_1-C_6 -Aminyl, Di(C_1-C_6 -alkyl)amino, C_1-C_6 -Halogenalkylthio, C_1-C_6 -Halogenalkylsulfinyl, C_1-C_6 -Halogenalkylsulfonyl, C_1-C_6 -Halogenalkoxy, C_1-C_6 -Halogenalkylamino, Halogen-di(C_1-C_6 -alkyl)amino mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, $-SiR^9R^{10}$, Cyclopropyl, Dichlorcyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl substituiertes, jeweils geradkettiges oder verzweigtes, jeweils an beliebiger Stelle verknüpftes Hydroxyethyl, Hydroxypropyl, Hydroxybutyl, Hydroxypentyl, Hydroxyhexyl, Hydroxyheptyl, Hydroxyoctyl, Hydroxynonyl oder Hydroxydeeryl.

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

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

Die Hydroxyalkylpyrazolylcarboxamide der Formel (VIII) werden erhalten, indem man

I) Carbonsäure-Derivate der Formel (II)



in welcher A, Hal und X^1 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Hydroxyalkylamin-Derivaten der Formel (XVI)



in welcher R, M und X^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

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

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

5

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (I) als Ausgangsstoffe weiterhin benötigten Hydroxyalkylanilin-Derivate sind durch die Formel (XVI) allgemein definiert. In dieser Formel (XVI) haben R, M und X⁵ bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln (I) bzw. (VIII) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden.

10

Die Hydroxyalkylanilin-Derivate der Formel (XVI) sind bekannt und/oder können nach bekannten Methoden erhalten werden (vgl. z.B. US 3,917,592 oder EP-A 0 824 099).

15

Es ist auch möglich, zunächst Hydroxyalkylanilin-Derivate der Formel (XVI-a)



in welcher M, und X⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben, herzustellen und diese gegebenenfalls anschließend mit Halogeniden der Formel (XIII)

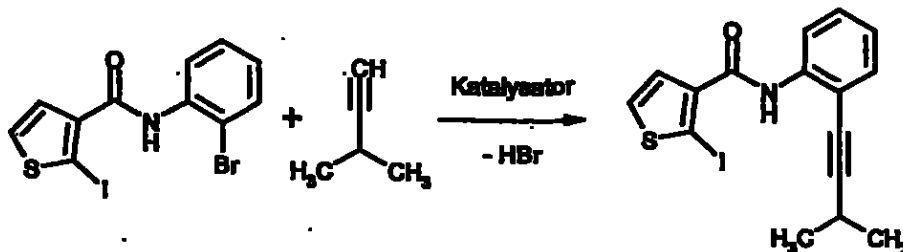
20



in welcher R^a und X⁶ die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart einer Base und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umzusetzen. [Die Reaktionsbedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens (I) gelten entsprechend.]

25 Verfahren (g)

Verwendet man beispielsweise N-(2-Bromphenyl)-2-iodthiophen-3-carboxamid und 3-methylbut-1-in als Ausgangsstoffe sowie einen Katalysator, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) als Ausgangsstoffe benötigten Halogencarboxamide der Formel (IV) sind bereits im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahrens (c) beschrieben worden.

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

10 G^5 steht bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C_1-C_6 -Alkylthio, C_1-C_6 -Alkylsulfanyl, C_1-C_6 -Alkylsulfonyl, C_1-C_6 -Alkoxy, C_1-C_6 -Aminyl, Di(C_1-C_6 -alkyl)amino, C_1-C_6 -Halogenalkylthio, C_1-C_6 -Halogenalkylsulfinyl, C_1-C_6 -Halogenalkylsulfonyl, C_1-C_6 -Halogenalkoxy, C_1-C_6 -Halogenalkylamino, Halogen-di(C_1-C_6 -alkyl)amino, $-SiR^9R^{10}$ und/oder C_3-C_6 -Cycloalkyl substituiertes C_2-C_{10} -Alkyl, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1-C_4 -Alkyl substituiert sein kann.

15 G^5 steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C_1-C_6 -Alkylthio, C_1-C_6 -Alkylsulfanyl, C_1-C_6 -Alkylsulfonyl, C_1-C_6 -Alkoxy, C_1-C_6 -Aminyl, Di(C_1-C_6 -alkyl)amino, C_1-C_6 -Halogenalkylthio, C_1-C_6 -Halogenalkylsulfinyl, C_1-C_6 -Halogenalkylsulfonyl, C_1-C_6 -Halogenalkoxy, C_1-C_6 -Halogenalkylamino, Halogen-di(C_1-C_6 -alkyl)amino mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, $-SiR^9R^{10}$, Cyclopropyl, Difluorocyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und/oder Cyclohexyl substituiertes, jeweils geradkettiges oder verzweigtes, jeweils an beliebiger Stelle verknüpftes Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl.

Die Alkine der Formel (IX) sind bekannte Synthesochemikalien.

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

30 G^6 , G^7 und G^8 stehen unabhängig voneinander bevorzugt jeweils für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C_1-C_6 -Alkylthio, C_1-C_6 -Alkylsulfanyl, C_1-C_6 -Alkylsulfonyl, C_1-C_6 -Alkoxy, C_1-C_6 -Aminyl, Di(C_1-C_6 -alkyl)amino, C_1-C_6 -Halogenalkylthio, C_1-C_6 -Halogenalkylsulfinyl, C_1-C_6 -Halogenalkylsulfonyl, C_1-C_6 -Halogenalkoxy, C_1-C_6 -Halogenalkylamino, Halogen-di(C_1-C_6 -alkyl)amino, $-SiR^9R^{10}$ und/oder C_3-C_6 -Cycloalkyl substituiertes Alkyl, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1-C_4 -Alkyl substituiert sein kann und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome des offenkettigen Molekülteils die Zahl 12 nicht übersteigt.

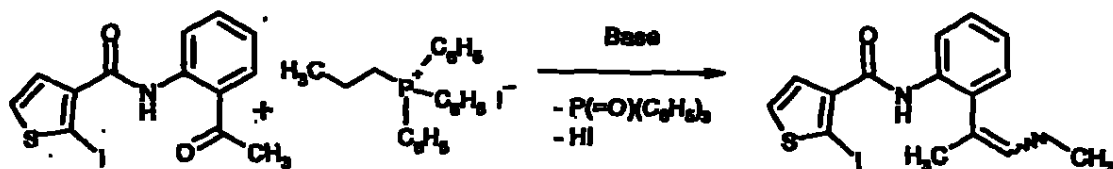
35

- G^6 , G^7 und G^8 stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt jeweils für Wasserstoff oder gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C_1 - C_6 -Alkylthio, C_1 - C_6 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_6 -Alkylsulfonyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Aminyl, Di(C_1 - C_6 -alkyl)amino, C_1 - C_6 -Halogenalkylthio, C_1 - C_6 -Halogenalkylsulfinyl, C_1 - C_6 -Halogenalkylsulfonyl, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkylamino, Halogen-di(C_1 - C_6 -alkyl)amino mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, $-SiR^9R^9R^{10}$, Cyclopropyl, Difluorocyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und/ oder Cyclohexyl substituiertes, jeweils geradkettiges oder verzweigtes, jeweils an beliebiger Stelle verknüpftes Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl, wobei die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome des offenkettigen Molekülteils die Zahl 12 nicht übersteigt.

Die Alkene der Formel (X) sind bekannte Syntheschemikalien.

Verfahren (h)

- Verwendet man N-(2-Acetylphenyl)-2-iodthiophen-3-carboxamid und Triphenyl(propyl)phosphoniumiodid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (h) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden:



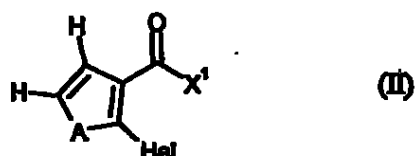
- Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h) als Ausgangsstoffe benötigten Ketone sind durch die Formel (XI) allgemein definiert. In dieser Formel haben A, Hal, R und M bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit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

- G^9 steht bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C_1 - C_6 -Alkylthio, C_1 - C_6 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_6 -Alkylsulfonyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Aminyl, Di(C_1 - C_6 -alkyl)amino, C_1 - C_6 -Halogenalkylthio, C_1 - C_6 -Halogenalkylsulfinyl, C_1 - C_6 -Halogenalkylsulfonyl, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkylamino, Halogen-di(C_1 - C_6 -alkyl)amino, $-SiR^9R^9R^{10}$ und/oder C_3 - C_6 -Cycloalkyl substituiertes C_2 - C_{10} -Alkyl, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein kann.
- G^9 steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C_1 - C_6 -Alkylthio, C_1 - C_6 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_6 -Alkylsulfonyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Aminyl, Di(C_1 - C_6 -alkyl)amino, C_1 - C_6 -Halogenalkylthio,

5 C_1 - C_8 -Halogenalkylsulfonyl, C_1 - C_8 -Halogenalkylsulfonyl, C_1 - C_8 -Halogenalkoxy, C_1 - C_8 -Halogenalkylamino, Halogen-di(C_1 - C_8 -alkyl)amino mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, $-SiR^aR^bR^c$, Cyclopropyl, Difluorocyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und/oder Cyclohexyl substituiertes, jeweils geradkettiges oder verzweigtes, jeweils an beliebiger Stelle verknüpftes Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl.

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

10 m) Carbonsäure-Derivate der Formel (II)



in welcher A, Hal und X^1 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Ketoanilinen der Formel (XVII)



in welcher

R, M und G^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

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

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

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (m) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Ketoaniline sind durch die Formel (XVII) allgemein definiert. In dieser Formel (XVII) haben R, M und G^2 bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der

Formeln (I) bzw. (XI) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden.

Die Ketoaniline der Formel (XVII) sind allgemein übliche Synthesekemikalien (vgl. z.B. J. Am. Chem. Soc. 1978, 100, 4842-4857 oder US 4,032,573).

Es ist auch möglich, zunächst Hydroxyalkylamin-Derivate der Formel (XVII-a)



in welcher M₁ und G⁹ die oben angegebenen Bedeutungen haben, herzustellen und diese gegebenenfalls anschließend mit Halogeniden der Formel (XIII)



in welcher R⁸ und X⁶ die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart einer Base und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umzusetzen. [Die Reaktionsbedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) gelten entsprechend.]

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

G¹⁰ steht bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di(C₁-C₆-alkyl)amino, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Halogenalkylamino, Halogen-di(C₁-C₆-alkyl)amino, -SiR⁸R⁹R¹⁰ und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₂-C₁₀-Alkyl, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann.

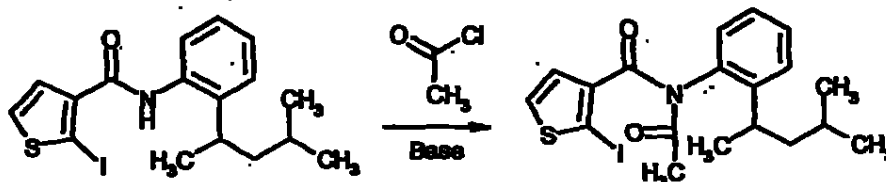
G¹⁰ steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, Di(C₁-C₄-alkyl)amino, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylamino, Halogen-di(C₁-C₄-alkyl)amino mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, -SiR⁸R⁹R¹⁰, Cyclopropyl, Difluorcyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und/oder Cyclohexyl substituiertes, jeweils geradkettiges oder verzweigtes, jeweils an beliebiger Stelle verknüpftes Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl.

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

Die Phosphorverbindungen der Formel (XII) sind bekannt und/oder können nach bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. z.B. Justus Liebigs Ann. Chem. 1953, 580, 44-57 oder Pure Appl. Chem. 1964, 2, 307-335).

Verfahren (i)

Verwendet man N-[2-(1,3-Dimethylbutyl)phenyl]-2-iodthiophen-3-carboxamid und Acetylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden:



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) als Ausgangsstoffe benötigten 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide sind durch die Formel (I-b) allgemein definiert. In dieser Formel (I-b) haben A, Hal, M und Z bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden.

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

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Halogenide sind durch die Formel (XIII) allgemein definiert. In dieser Formel (XIII) steht R^a bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits oben für die Verbindungen der Formel (I-c) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diesen Rest angegeben wurden. X^a steht für Chlor, Brom oder Iod.

Halogenide der Formel (XIII) sind bekannt.

30

Reaktionsbedingungen

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (j), (k), (l) und (m) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphati-

sche, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-*t*-butylether, Methyl-*t*-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Ketone, wie Aceton, Butanon, Methyl-isobutylketon oder Cyclohexanon; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, *n*- oder *i*-Butyronitril oder Benzonnitril; Amide, wie *N,N*-Dimethylformamid, *N,N*-Dimethylacetamid, *N*-Methylformamid, *N*-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

10

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

20

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

25

30

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

35

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

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

10 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (j) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (IV) setzt man pro Mol des Carbonsäure-Derivates der Formel (II) im Allgemeinen 0,8 bis 15 Mol, vorzugsweise 0,8 bis 8 Mol an Halogenaniline der Formel (XIV) ein.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (k) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (VI) setzt man pro Mol des Carbonsäure-Derivates der Formel (II) im Allgemeinen 0,8 bis 15 Mol, vorzugsweise 0,8 bis 8 Mol an Anilinboronsäure-Derivat der Formel (XV) ein.

15 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (l) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (VIII) setzt man pro Mol des Carbonsäurederivates der Formel (II) im Allgemeinen 0,8 bis 15 Mol, vorzugsweise 0,8 bis 8 Mol an Hydroxyalkylanilin-Derivat der Formel (XVI) ein.

20 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (m) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (IX) setzt man pro Mol des Carbonsäure-Derivates der Formel (II) im Allgemeinen 0,8 bis 15 Mol, vorzugsweise 0,8 bis 8 Mol an Ketosnilin der Formel (XVII) ein.

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

30

35

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

5

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

15

Die der erfindungsgemäßen Verfahren (b), (c) und (d) werden in Gegenwart eines Katalysators, wie beispielsweise eines Palladiumsalzes oder -komplexes, durchgeführt. Hierzu kommen vorzugsweise Palladiumchlorid, Palladiumacetat, Tetrakis-(triphenylphosphin)-Palladium, Bis-(triphenylphosphin)-Palladiumdichlorid oder 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocenpalladium(II)chlorid infrage.

20

Es kann auch ein Palladiumkomplex in der Reaktionsmischung erzeugt werden, wenn man ein Palladiumsalz und ein Komplexligand, wie z.B. Triethylphosphan, Tri-tert-butylphosphan, Tricyclohexylphosphan, 2-(Dicyclohexylphosphan)-biphenyl, 2-(Di-tert-butylphosphan)-biphenyl, 2-(Dicyclohexylphosphan)-2'-(N,N-dimethylamino)-biphenyl, Triphenylphosphan, Tris-(o-tolyl)-phosphan, Natrium-3-(diphenylphosphino)benzolsulfonat, Tris-2-(Methoxyphenyl)-phosphan, 2,2'-Bis-(diphenylphosphan)-1,1'-binaphthyl, 1,4-Bis-(diphenylphosphan)-butan, 1,2-Bis-(diphenylphosphan)-ethan, 1,4-Bis-(dicyclohexylphosphan)-butan, 1,2-Bis-(dicyclohexylphosphan)-ethan, 2-(Dicyclohexylphosphan)-2'-(N,N-dimethylamino)-biphenyl, Bis(diphenylphosphino)ferrocen oder Tris-(2,4-tert-butylphenyl)-phosphit getrennt zur Reaktion zugibt.

25

30

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des Halogencarboxamids der Formel (IV) im Allgemeinen 1 bis 15 Mol, vorzugsweise 2 bis 8 Mol an Boronsäure-Derivaten der Formel (V) ein.

35

37

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des Boronsäure-Derivates der Formel (VI) im Allgemeinen 0,8 bis 15 Mol, vorzugsweise 0,8 bis 8 Mol an Phenyl-Derivat der Formel (VII) ein.

- 5 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des Halogencarboxamides der Formel (IV) im Allgemeinen 0,8 bis 15 Mol, vorzugsweise 0,8 bis 8 Mol an Phenyl-Derivat der Formel (VII) und 0,8 bis 15 Mol, vorzugsweise 0,8 bis 8 Mol an 4,4,4',5,5,5'-Octamethyl-2,2'-bis-1,3,2-dioxaborolan ein.
- 10 Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische oder alicyclische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan oder Decalin; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-tert-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan oder 1,2-Diethoxyethan; Alkohole, wie
- 15 Methanol, Ethanol, n- oder iso-Propanol, n-, iso-, sek- oder tert-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylen glykolmonomethylether, Diethylen glykolmonoethylether, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

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

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

- 30 Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-tert-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Ketone, wie Aceton, Butanon, Methyl-isobutylketon oder Cyclohexanon; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril,
- 35 n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid,

N-Methylformamid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder iso-Propanol, n-, iso-, sec- oder tert-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

Das erfindungsgemäße Verfahren (f) wird gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure durchgeführt. Als solche kommen alle anorganischen und organischen Protonen- wie auch Lewis-Säuren, sowie auch alle polymeren Säuren infrage. Hierzu gehören beispielsweise Chlorwasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Trifluoressigsäure, Methansulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure, Toluolsulfonsäure, Bortrifluorid (auch als Etherat), Bortribromid, Aluminiumtrichlorid, Titan-tetrachlorid, Tetrabutylorthotitanat, Zinkchlorid, Eisen(III)chlorid, Antimonpentachlorid, saure Ionenaustauscher, saure Tonerden und saures Kieselgel.

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

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonnitril oder Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformamid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid.

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

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

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

5

Als Liganden kommen vorzugsweise Organophosphorverbindungen infrage. Beispielfhaft seien genannt: Triphenylphosphin, tri-*o*-Tolylphosphin, 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl, Dicyclohexylphosphinobiphenyl, 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan, Bisdiphenylphosphinoferrocen, Di-(*tert*-butylphosphino)biphenyl, Di(cyclohexylphosphino)biphenyl, 2-Dicyclohexylphosphino-2'-N,N-dimethylaminobiphenyl, tricyclohexylphosphine, tri-*tert*-butylphosphine. Es kann aber auch auf Li-

10

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

15

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

20

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

25

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-*t*-butylether, Methyl-*tert*-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, *n*- oder *i*-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformamid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester; Sulfonide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, *n*- oder *iso*-Propanol, *n*-, *iso*-, *sec*- oder *tert*-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether.

30

35

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

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

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

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

Das erfindungsgemäße Verfahren (i) wird in Gegenwart einer Base durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Ammoniumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Calciumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylamin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpyridin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononan (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

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

- 5 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamids der Formel (I-b) im Allgemeinen 0,2 bis 5 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 2 Mol an Halogenid der Formel (XIII) ein.

Reaktionsbedingungen für die Verfahren (1) bis (4) aus Schema 1:

- 10 Als Verdünnungsmittel zur Durchführung von Verfahren (1) in Schema 1 kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan;
- 15 Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-tert-butylether, Methyl-tert-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol oder Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, iso-Propanol.
- 20 Verfahren (1) in Schema 1 wird in Gegenwart eines geeigneten Reduktionsmittels durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Reduktionsmittel infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, wie z.B. Natriumhydrid, oder komplexe Hydride, wie z.B. Lithiumaluminiumhydrid, Natriumborhydrid, Natriumcyanoborhydrid, Diisobutylaluminiumhydrid, Boran, Diboran oder Borankomplexe, wie z.B. Boran-Pyridin, Silane,
- 25 wie z.B. Triethylsilan, Metalle, wie z.B. Natrium, Lithium, Zink, Eisen, oder Wasserstoff.
- Verfahren (1) in Schema 1 wird gegebenenfalls in Gegenwart einer geeigneten Säure oder Lewisäure durchgeführt. Als solche kommen alle üblicherweise für derartige Säure/Lewisäure vermittelten Reduktionen verwendbaren Säuren/Lewisäuren infrage. Beispielfhaft genannt seien Salzsäure, Essigsäure, Trifluoressigsäure, Bortrifluorid oder komplexe Bortrifluoride, wie z.B. Bortrifluorid-etherat, Aluminiumtrichlorid, Certrichlorid, anorganische oder organische Titanverbindungen, wie
- 30 z.B. Titantetrachlorid, Titantetraisopropylat.

- Verfahren (1) in Schema 1 wird gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt. Beispielsweise genannt seien Metalle oder Metallsalze, insbesondere Übergangsmetalle oder deren
- 35 Salze, wie z.B. Platin, Palladium, Nickel (Raney-Nickel), Iridium, Rhodium, Osmium, Eisen,

Ruthenium, Cobalt. Diese Metalle bzw. Metallsalze können gegebenenfalls auch an Harze oder Oberflächen bzw. Trägermaterialien (z. B. Kohle) gebunden oder aufgetragen sein.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung von Verfahren (1) in Schema 1 in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 200°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 0°C bis 150°C.

Bei der Verwendung von Wasserstoff als Reduktionsmittel kann Verfahren (1) in Schema 1 in einem größeren Druckbereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Drücken von 1 bar bis 300 bar, vorzugsweise bei 1 bar bis 100 bar.

Zur Durchführung von Verfahren (1) in Schema 1 setzt man pro Mol an Edukt im Allgemeinen 0,2 bis 10 mol, vorzugsweise 0,5 bis 5 mol an Reduktionsmittel ein.

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

Verfahren (2) in Schema 1 wird gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säureakzeptors durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie z.B. Natriumhydrid, Natriumamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Ammoniumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Ammoniumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethylbenzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicycloocten (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

35

Verfahren (2) in Schema 1 wird in Gegenwart eines geeigneten Halogenierungsmittels durchgeführt.

40

Als solche kommen alle üblicherweise für derartige Halogenierungsreaktionen verwendbaren Halogenierungsmittel infrage. Beispielfhaft genannt seien Halogenidbildner wie Phosgen, Phosphortribromid, Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid, Oxalylchlorid oder Thionylchlorid; Anhydridbildner wie Chlorameisensäureethylester, Chlorameisensäuremethylester, Chlorameisensäureisopropylester, Chlorameisensäureisobutylester oder Methansulfonylchlorid; oder andere übliche Kondensationsmittel, wie Phosphorpentoxid, Polyphosphorsäure, N,N'-Carbonyldiimidazol, 2-Ethoxy-N-ethoxycarbonyl-1,2-dihydrochinolin (BEDQ), Triphenylphosphin/Tetrachlorkohlenstoff oder Brom-tripyrrolidinophosphonium-hexafluorophosphat.

- 10 Verfahren (2) in Schema 1 wird gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt. Beispielsweise genannt seien 4-Dimethylaminopyridin, 1-Hydroxy-benzotriazol oder Dimethylformamid.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung von Verfahren (2) in Schema 1 in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 200°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 0°C bis 150°C.

Zur Durchführung von Verfahren (2) in Schema 1 setzt man pro Mol an Edukt im Allgemeinen 0,2 bis 10 mol, vorzugsweise 0,5 bis 5 mol an Halogenierungsmittel ein.

20

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung von Verfahren (3) in Schema 1 kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-tert-butylether, Methyl-tert-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol oder Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformamid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid.

30

Verfahren (3) in Schema 1 wird in Gegenwart einer Base durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie z.B. Natriumhydrid, Natriumamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Ammoniumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Na-

35

triumhydrogencarbonat oder Calciumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethylbenzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

5

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung von Verfahren (3) in Schema 1 in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 200°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20°C bis 150°C.

- 10 Zur Durchführung von Verfahren (3) in Schema 1 setzt man pro Mol an Edukt im Allgemeinen 0,2 bis 5 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 2 Mol einer Verbindung der Formel $H-Z^{+}C$ ein.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung von Verfahren (4) in Schema 1 kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder
15 aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-*t*-butylether, Methyl-*tert*-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformamid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Sulfoxide, wie Dimethyl-
20 sulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, *n*- oder *iso*-Propanol, *n*-, *iso*-, *sec*- oder *tert*-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Triethylenglykol, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

- 25 Verfahren (4) in Schema 1 wird in Gegenwart eines Metalls durchgeführt. Als solche kommen vorzugsweise Übergangsmetalle, wie beispielsweise Palladium, Platin, Rhodium, Nickel (Raney-Nickel), Eisen, Cobalt, Ruthenium, Iridium, Zink, oder Osmium infrage. Die Metalle können gegebenenfalls an Trägermaterialien, wie z. B. Kohle, Harze, Zeolithe, Alkali- oder Erdalkalisulfate gebunden sein.

- 30 Verfahren (4) in Schema 1 wird in Gegenwart eines Reduktionsmittels durchgeführt. Als solche kommen vorzugsweise elementärer Wasserstoff, Formiate, vorzugsweise Alkaliformiate, wie z.B. Natriumformiat, aber auch Ammoniumformiat oder auch Metallhydride bzw. komplexe Metallhydride, wie z.B. Lithiumaluminiumhydrid, Natriumborhydrid infrage.

- 35 Verfahren (4) in Schema 1 kann in Gegenwart von Säuren durchgeführt werden. Als solche kommen vorzugsweise organische Säuren, wie z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Ascorbinsäure, aber auch

Mineralsäuren, wie z.B. Salzsäure oder Schwefelsäure infrage.

Verfahren (4) in Schema 1 kann in Gegenwart von Basen durchgeführt werden. Als solche kommen vorzugsweise organische Basen, wie z. B. Pyridin, aber auch wässrige Lösungen von Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxiden, wie z.B. Natriumhydroxid oder Bariumhydroxid infrage.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung von Verfahren (4) in Schema 1 in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von -80°C bis 300°C , vorzugsweise bei Temperaturen von 0°C bis 200°C .

10

Bei der Verwendung von elementarem Wasserstoff wird Verfahren (4) in Schema 1 unter einem Wasserstoffdruck zwischen 0,5 und 200 bar, bevorzugt zwischen 1 und 100 bar durchgeführt.

Zur Durchführung von Verfahren (4) in Schema 1 setzt man pro Mol an Edukt im Allgemeinen 0,8 bis 1000 Mol, vorzugsweise 1 bis 500 Mol an Reduktionsmittel (Ammoniumformiat, Hydrid etc.) ein.

15

Reaktionsbedingungen für die Verfahren (5) bis (11) aus Schema 2:

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des Verfahrens (5) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-*t*-butylether, Methyl-*tert*-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol.

20

Das Verfahren (5) wird in Gegenwart einer metallorganischen Verbindung durchgeführt. Als solche kommen vorzugsweise Lithiumorganische Verbindungen, wie *n*-, *sec*-, oder *tert*-Butyllithium, Phyllithium oder Methylithium infrage.

25

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Verfahrens (5) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von -120°C bis 100°C , vorzugsweise bei Temperaturen von -80°C bis 20°C .

30

Zur Durchführung des Verfahrens (5) setzt man pro Mol an Edukt im Allgemeinen 0,2 bis 5 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 2 Mol an Ester der Formel $\text{Z}^{\text{SE}}-\text{CO}_2\text{R}^{\text{II}}$ ein.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des Verfahrens (6) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorben-

35

zol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-tert-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Ketone, wie Aceton, Butanon, Methyl-isobutylketon oder Cyclohexanon; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder iso-Propanol, n-, iso-, sec- oder tert-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether; Triethylenglykol, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

10

Das Verfahren (6) wird in Gegenwart einer Säure durchgeführt. Als solche kommen vorzugsweise Mineralsäuren, wie z. B. Salzsäure, Iod- oder Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure oder auch organische Säuren, z. B. Trifluoressigsäure, Trifluormethansulfonsäure infrage.

15 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Verfahrens (6) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 300°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20°C bis 200°C.

Zur Durchführung des Verfahrens (6) setzt man pro Mol an Edukt im Allgemeinen 0,1 bis 10000
20 Mol, vorzugsweise 1 bis 2000 Mol an Säure ein.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des Verfahrens (7) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petroether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan,
25 Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-tert-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Ketone, wie Aceton, Butanon, Methyl-isobutylketon oder Cyclohexanon; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid,
30 N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder iso-Propanol, n-, iso-, sec- oder tert-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Triethylenglykol, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

35

Das Verfahren (7) wird in Gegenwart einer Base durchgeführt. Als solche kommen vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydroxide, wie beispielsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid infrage.

- 5 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Verfahrens (7) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 100°C bis 300°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 150°C bis 250°C.

10 Zur Durchführung des Verfahrens (7) setzt man pro Mol an Edukt im Allgemeinen 0,2 bis 5 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 3 Mol an Hydrazin oder Hydrazinhydrat ein.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des Verfahrens (8) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, 15 Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-tert-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol.

20 Das Verfahren (8) wird in Gegenwart einer metallorganischen Verbindung durchgeführt. Als solche kommen vorzugsweise Methylmagnesium-chlorid, -bromid, oder -iodid oder Methyl lithium infrage.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Verfahrens (8) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von -120°C bis 200°C, vorzugsweise bei Temperaturen von -80°C bis 100°C.

25 Zur Durchführung des Verfahrens (8) setzt man pro Mol an Edukt im Allgemeinen 0,8 bis 10 Mol, vorzugsweise 1 bis 5 Mol an metallorganischer Verbindung ein.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des Verfahrens (9) kommen alle inerten organischen 30 Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-tert-butylether, Methyl-tert-Amylether, Dioxan, 35 Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Ketone, wie Aceton, Butanon, Methyl-isobutylketon oder Cyclohexanon; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder iso-Buty-

- ronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester; Sulfonide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder iso-Propanol, n-, iso-, sec- oder tert-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

- Das Verfahren (9) wird gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure durchgeführt. Als solche kommen alle anorganischen und organischen Protonen- wie auch Lewis-Säuren, sowie auch alle polymeren Säuren infrage. Hierzu gehören beispielsweise Chlorwasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Trifluoressigsäure, Methansulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure, Toluolsulfonsäure, Bortrifluorid (auch als Etherat), Bortribromid, Aluminiumtrichlorid, Titan-tetrachlorid, Tetrabutylorthotitanat, Zinkchlorid, Eisen-III-chlorid, Antimonpentachlorid, saure Ionenaustauscher, saure Tonerden und saures Kieselgel.

- Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Verfahrens (9) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 0°C bis 80°C.

- Die Verfahren (9) und (10) können auch in einer Tandemreaktion („Eintopf-Reaktion“) durchgeführt werden.

- Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des Verfahrens (10) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische oder alicyclische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan oder Decalin; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-tert-butylether, Methyl-tert-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan oder 1,2-Diethoxyethan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder iso-Propanol, n-, iso-, sec- oder tert-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

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

Die Hydrierung im Verfahren (10) kann statt in Gegenwart von Wasserstoff in Kombination mit einem Katalysator auch in Anwesenheit von Triethylsilan durchgeführt werden.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Verfahrens (10) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20°C bis 100°C.

Das Verfahren (10) wird unter einem Wasserstoffdruck zwischen 0.5 und 200 bar, bevorzugt zwischen 2 und 50 bar, besonders bevorzugt zwischen 3 und 10 bar durchgeführt.

10

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des Verfahrens (11) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-*t*-butylether, Methyl-*tert*-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Amide, wie *N,N*-Dimethylformamid, *N,N*-Dimethylacetamid, *N*-Methylformamid, *N*-Methylpiperidol oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, *n*- oder *iso*-Propanol, *n*-, *iso*-, *sec*- oder *tert*-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Triethylenglykol, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

15
20

Das Verfahren (11) wird in Gegenwart eines Metalls durchgeführt. Als solche kommen vorzugsweise Übergangsmetalle, wie beispielsweise Palladium, Platin, Rhodium, Nickel, Eisen, Cobalt, Ruthenium, Iridium oder Osmium infrage. Die Metalle können gegebenenfalls an Trägermaterialien, wie z. B. Kohle, Harze, Zeolithe, Alkali- oder Erdalkalisulfate gebunden sein.

25

Das Verfahren (11) wird in Gegenwart eines Reduktionsmittels durchgeführt. Als solche kommen bevorzugt elementarer Wasserstoff, Formiat-salze, vorzugsweise Alkaliformiat-salze, wie z.B. Natriumformiat, aber auch Ammoniumformiat oder auch Metallhydride (Hydrodehalogenierung) infrage.

30

Das Verfahren (11) kann in Gegenwart von Säuren durchgeführt werden. Als solche kommen vorzugsweise organische Säuren, wie z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Ascorbinsäure, aber auch Mineralsäuren, wie z.B. Salzsäure oder Schwefelsäure infrage.

35

Das Verfahren (11) kann in Gegenwart von Basen durchgeführt werden. Als solche kommen vorzugsweise organische Basen, wie z. B. Pyridin, aber auch wässrige Lösungen von Alkali- oder

Erdalkalimetallhydroxiden, wie z.B. Natriumhydroxid oder Bariumhydroxid infrage.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Verfahrens (11) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von -80°C bis 300°C , vorzugsweise bei Temperaturen von 0°C bis 200°C .

Bei der Verwendung von elementarem Wasserstoff wird das erfindungsgemäße Verfahren (11) unter einem Wasserstoffdruck zwischen 0,5 und 200 bar, bevorzugt zwischen 1 und 100 bar durchgeführt.

10 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (11) setzt man pro Mol an Edukt im Allgemeinen 0,8 bis 1000 Mol, vorzugsweise 1 bis 500 Mol an Reduktionsmittel (Ammoniumformiat, Hydrid etc.) ein:

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

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

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

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

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

30 Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise Xanthomonas campestris pv. oryzae;
Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise Pseudomonas syringae pv. lachrymans;
Erwinia-Arten, wie beispielsweise Erwinia amylovora;
Pythium-Arten, wie beispielsweise Pythium ultimum;
Phytophthora-Arten, wie beispielsweise Phytophthora infestans;
35 Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise Pseudoperonospora lamuli oder Pseudoperonospora cubensis;

- Plasmopara-Arten, wie beispielsweise *Plasmopara viticola*;
 Bremia-Arten, wie beispielsweise *Bremia lactucae*;
 Peronospora-Arten, wie beispielsweise *Peronospora pisi* oder *P. brassicae*;
 Erysiphe-Arten, wie beispielsweise *Erysiphe graminis*;
 5 Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise *Sphaerotheca fuliginea*;
 Podosphaera-Arten, wie beispielsweise *Podosphaera leucotricha*;
 Venturia-Arten, wie beispielsweise *Venturia inaequalis*;
 Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise *Pyrenophora teres* oder *P. graminea*
 (Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);
 10 Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise *Cochliobolus sativus*
 (Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);
 Uromyces-Arten, wie beispielsweise *Uromyces appendiculatus*;
 Puccinia-Arten, wie beispielsweise *Puccinia recondita*;
 Sclerotinia-Arten, wie beispielsweise *Sclerotinia sclerotiorum*;
 15 Tilletia-Arten, wie beispielsweise *Tilletia caries*;
 Ustilago-Arten, wie beispielsweise *Ustilago nuda* oder *Ustilago avenae*;
 Pellicularia-Arten, wie beispielsweise *Pellicularia sasakii*;
 Pyricularia-Arten, wie beispielsweise *Pyricularia oryzae*;
 Fusarium-Arten, wie beispielsweise *Fusarium culmorum*;
 20 Botrytis-Arten, wie beispielsweise *Botrytis cinerea*;
 Septoria-Arten, wie beispielsweise *Septoria nodorum*;
 Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise *Leptosphaeria nodorum*;
 Cercospora-Arten, wie beispielsweise *Cercospora canescens*;
 Alternaria-Arten, wie beispielsweise *Alternaria brassicae*;
 25 Pseudocercospora-Arten, wie beispielsweise *Pseudocercospora herpotrichoides*,
 Rhizoctonia-Arten, wie beispielsweise *Rhizoctonia solani*.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen auch eine starke stützende Wirkung in Pflanzen auf. Sie eignen sich daher zur Mobilisierung pflanzeneigener Abwehrkräfte gegen Befall durch unerwünschte

30 Mikroorganismen.

Unter pflanzenstärkenden (resistenzinduzierenden) Stoffen sind im vorliegenden Zusammenhang solche Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, das Abwehrsystem von Pflanzen so zu stimulieren, dass die behandelten Pflanzen bei nachfolgender Inokulation mit unerwünschten Mikro-

35 organismen weitgehende Resistenz gegen diese Mikroorganismen entfalten.

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

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

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

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

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

Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzpopulationen 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 schützbarer oder nicht schützbarer Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stängel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

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

5

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

10

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

15

Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten genannt, besonders bevorzugt Holz.

20

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

25

Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:

Alternaria, wie *Alternaria tenuis*,

Aspergillus, wie *Aspergillus niger*,

Chaetomium, wie *Chaetomium globosum*,

Coniophora, wie *Coniophora puteana*,

30

Lentinus, wie *Lentinus tigrinus*,

Penicillium, wie *Penicillium glaucum*,

Polyporus, wie *Polyporus versicolor*,

Aureobasidium, wie *Aureobasidium pullulans*,

Sclerophoma, wie *Sclerophoma pityophila*,

35

Trichoderma, wie *Trichoderma viride*,

Escherichia, wie *Escherichia coli*,

Pseudomonas, wie *Pseudomonas aeruginosa*,
Staphylococcus, wie *Staphylococcus aureus*.

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

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

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthe-
tische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum,
35 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.

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

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

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen infrage:

15 **Fungizide:**

- 2-Phenylphenol; 8-Hydroxychinolinsulfat; Acibenzolar-S-methyl; Aldimorph; Amidoflumet; Ampropylfos; Ampropylfos-potassium; Andoprin; Anilazine; Aziconazole; Azoxystrobin; Benalaxyl; Benalaxyl-M; Benodanil; Benomyl; Benzbialdicarb-isopropyl; Benzenascril; Benzenascril-isobutyl; Bilanafos; Binspacryl; Biphenyl; Bitertanol; Blastidicid-S; Bromuconazole; Bupirimate; Buthiobate; Butylamin;
20 Calcium polysulfide; Captafol; Captan; Carbendazim; Carboxin; Carpropamid; Carvone; Chinomethionat; Chlobenfliazole; Chlorfenazole; Chloroneb; Chlorothalonil; Chlozolinate; Clozylacon; Cysazofamid; Cyflufenamid; Cymoxanil; Cyproconazole; Cyprodinil; Cyprofuram; Dagger G; Debacarb; Dichlofluanid; Dichlone; Dichlorophen; Diclocymet; Diclomazine; Dicloran; Diethofencarb; Difenoconazole; Diflumetorin; Dimethirimol; Dimethomorph; Dimoxystrobin; Diniconazole; Diniconazole-M; Dinocap; Diphenylamine; Dipyrithione; Ditalimfos; Dithianon; Dodine; Drazoxolon; Edifenphos; Epoxiconazole; Ethaboxam; Ethirimol; Etridiazole; Famoxadone; Fenamidone; Fenapanil; Fenarimol; Fenbuconazole; Fenfuram; Fenhexamid; Fenitropan; Fenoxanil; Fenpiclonil; Fenpropidin; Fenpropimorph; Ferbam; Fluzazinam; Flubenzimidazole; Fludioxonil; Flumetover; Flumorph; Fluoromide; Fluoxastrobin; Fluquinconazole; Flurprimidol; Flusilazole; Flusulfamid; Flutolanil; Flutriafol; Folpet; Fosetyl-Al; Fosetyl-sodium; Fuberidazole; Furalaxyl; Furametpyr; Furcarbamil; Furnecyclox; Guazatine; Hexachlorobenzene; Hexaconazole; Hymexazol; Imazalil; Imibenconazole; Iminoctadine triacetate; Iminoctadine tris(albesil); Iodocarb; Ipreconazole; Iprobenfos; Iprodione; Iprovalicarb; Irunamycin; Isoprothiolane; Isovaledione; Kasugamycin; Kresoxim-methyl; Mancozeb; Maneb; Meferimzone; Mepanipyrim; Mepronil; Metaxyl; Metaxyl-M; Metconazole; Methasulfocarb; Methfuroxam; Metiram; Metominostrobin; Metsulfosox; Mildiomycin; Myclobutanil; Myclozolin; Natamycin; Nicotifen; Nitrothal-isopropyl;
30 Noviflumuron; Nusrimol; Ofurace; Orysastrobin; Oxadixyl; Oxolinic acid; Oxpoconazole; Oxy-

- carboxin; Oxyfenthiin; Paclobutrazol; Pefurazoate; Penconazole; Pencycuron; Phosdiphen; Phthalide; Picoxystrobin; Piperalin; Polyoxins; Polyoxorin; Probenazole; Prochloraz; Procymidone; Propamocarb; Propenazine-sodium; Propiconazole; Propineb; Proquinazid; Prothioconazole; Pyraclostrobin; Pyrazophos; Pyrifenoxy; Pyrimethanil; Pyroquilon; Pyroxyfur; Pyrrolnitrin; Quinconazole; Quinoxifen; Quintozens; Simeconazole; Spiroxamine; Sulfur; Tebuconazole; Tecloftalam; Tecnezate; Tetracyclacis; Tetraconazole; Thiabendazole; Thicyofen; Thifluzamide; Thiophanate-methyl; Thiram; Thoxymid; Tolclofos-methyl; Tolyflisanid; Triadimefon; Triadimenol; Triazbutyl; Triazoxide; Tricyclamide; Tricyclazole; Tridemorph; Trifloxystrobin; Triflumizole; Triflorine; Triticonazole; Uniconazole; Validamycin A; Vinclozolin; Zineb; Ziram; Zoxamide; (2S)-N-[2-[4-[[3-(4-Chlorophenyl)-2-propenyl]oxy]-3-methoxyphenyl]ethyl]-3-methyl-2-[(methylsulfonyl)amino]-butanamid; 1-(1-Naphthalenyl)-1H-pyrol-2,5-dion; 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin; 2-Amino-4-methyl-N-phenyl-5-thiazolcarboxamid; 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamide; 3,4,5-Trichlor-2,6-pyridindicarbonitril; Actinovate; cis-1-(4-Chlorophenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol; Methyl 1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat; Monokaliniumcarbonat; N-(6-Methoxy-3-pyridinyl)-cyclopropancarboxamid; N-Butyl-8-(1,1-dimethylethyl)-1-oxaspiro[4.5]decan-3-amin; Natriumtetrathiocarbonat; sowie Kupfersalze und -zubereitungen, wie Bordeaux mixture; Kupferhydroxid; Kupfermaphthenat; Kupferoxychlorid; Kupfersulfat; Cufraneb; Kupferoxid; Mancopper; Oxine-copper.

Bakterizide:

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

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

25 1. Acetylcholinesterase (AChE) Inhibitoren

- 1.1 Carbamate (z.B. Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Allylcarb, Aminocarb, Azamethiphos, Bendiocarb, Benfurcarb, Bufencarb, Butacarb, Butocarbocim, Butoxy-carboxim, Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfen, Chloethocarb, Coumaphos, Cyanofenphos, Cyanophos, Dimetilan, Ethiofencarb, Fenobucarb, Fenothiocarb, Formetanate, Furathiocarb, Isoprocarb, Metam-sodium, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Oxamyl, Pirimicarb, Promecarb, Propoxur, Thiodicarb, Thiofanox, Triazamate, Trimethacarb, XMC, Xylcarb)

- 1.2 Organophosphate (z.B. Acephate, Azamethiphos, Azinphos (-methyl-, -ethyl), Bromophos-ethyl, Broufenvinfos (-methyl), Butathiofos, Cadusafos, Carbophenothion, Chlorethoxyfos, Chlorfen-vinphos, Chloromphos, Chlorpyrifos (-methyl/-ethyl), Coumaphos, Cyanofenphos, Cyanophos, Chlorfenvinphos, Demeton-S-methyl, Demeton-S-methylsulphon, Dialifos, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos/DDVP, Dicrotophos, Dimethoate, Dimethylvinphos, Dioxabenzofos, Disulfoton, EPN,

- Ethion, Ethoprophos, Etrinfos, Famphur, Fenamiphos, Fenitrothion, Fensulfotthion, Fenthion, Flupy-
razofos, Fonofos, Formothion, Fosmethilan, Fosfiazate, Heptenophos, Iodofenphos, Iprobenfos,
Isazofos, Isofenphos, Isopropyl O-salicylate, Isoxathion, Malathion, Mécabam, Methacrifos, Metha-
midophos, Methidathion, Mevinphos, Monocrotophos, Naled, Omethoate, Oxydemeton-methyl, Para-
thion (-methyl/-ethyl), Phenthoate, Phorate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phosphocarb,
5 Phoxim, Pirimiphos (-methyl/-ethyl), Profenofos, Propaphos, Propetamphos, Prothiofos, Prothoate,
Pyraclofos, Pyridaphenthion, Pyridathion, Quinalphos, Sebufos, Sulfotep, Sulprofos, Tebupirimfos,
Temephos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiometon, Triazophos, Triclorfon, Vamidothion)
- 2. Natrium-Kanal-Modulatoren / Spannungsabhängige Natrium-Kanal-Blocker*
- 10 2.1 Pyrethroide (z.B. Acrinathrin, Allethrin (d-cis-trans, d-trans), Beta-Cyfluthrin, Bifenthrin, Bio-
allethrin, Bioallethrin-S-cyclopentyl-isomer, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bioresmethrin, Chlo-
vaporthrin, Cis-Cypermethrin, Cis-Resmethrin, Cis-Permethrin, Clocythrin, Cycloprothrin, Cyflu-
thrin, Cyhalothrin, Cypermethrin (alpha-, beta-, theta-, zeta-), Cyphenothrin, DDT, Deltamethrin, Em-
penfthrin (1R-isomer), Esfenvalerate, Etofenprox, Fenfluthrin, Fenprophathrin, Fenpyrithrin, Fen-
valerate, Flubrocycfluthrin, Flucythrinate, Flufenprox, Flumethrin, Fluvalinate, Fubfenprox, Gamma-
15 Cyhalothrin, Imiprothrin, Kadeethrin, Lambda-Cyhalothrin, Metofluthrin, Permethrin (cis-, trans-),
Phenothrin (1R-trans isomer), Prallethrin, Profluthrin, Protrifenbut, Pyresmethrin, Resmethrin, RU
15525, Silafluofen, Tau-Fluvalinate, Tetfluthrin, Terallethrin, Tetramethrin (1R-isomer), Thalome-
thrin, Transfluthrin, ZXI 8901, Pyrethrins (pyrethrum))
- 20 2.2 Oxadiazine (z.B. Indoxacarb)
- 3. Acetylcholin-Rezeptor-Agonisten/-Antagonisten*
- 3.1 Chloronicotinylo/Neonicotinoide (z.B. Acetamiprid, Clothianidin, Dinotefuran, Imidacloprid, Ni-
tenspyram, Nithiazine, Thiacloprid, Thiamethoxam)
- 3.2 Nicotine, Bensultap, Cartap
- 25 4. Acetylcholin-Rezeptor-Modulatoren
- 4.1 Spinosyne (z.B. Spinosad)
- 5. GABA-gesteuerte Chlorid-Kanal-Antagonisten*
- 5.1 Cyclo-diene Organochlorine (z.B. Camphechlor, Chlordane, Endosulfan, Gamma-HCH, HCH,
Heptachlor, Lindane, Methoxychlor)
- 30 5.2 Piprole (z.B. Acetoprole, Efenprole, Fipronil, Vaniliprole)
- 6. Chlorid-Kanal-Aktivatoren*
- 6.1 Mectine (z.B. Abamectin, Avermectin, Emamectin, Emamectin-benzoate, Ivermectin, Milbe-
mectin, Milbemycin)
- 7. Juvenilhormon-Mimetika*
- 35 (z.B. Diofenolan, Eposfenonane, Fenoxycarb, Hydroprene, Kinoprene, Methoprene, Pyriproxifen,
Triprene)

8. Ecdysonagonisten/disruptoren**8.1 Diacylhydrazine (z.B. Chronofenozide, Halofenozide, Methoxyfenozide, Tebufenozide)****9. Inhibitoren der Chitinbiosynthese**

9.1 Benzoylharnstoffe (z.B. Bistriflpron, Chloflusazuron, Diflubenzuron, Fluazuron, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Lufenuron, Novaluron, Noviflumuron, Penfluron, Teflubenzuron, Triflumuron)

9.2 Buprofezin**9.3 Cyromazine****10. Inhibitoren der oxidativen Phosphorylierung, ATP-Disruptoren****10 10.1 Disfenthionon****10.2 Organotins (z.B. Azocyclotin, Cyhexatin, Fenbutatin-oxide)****11. Entkoppler der oxidativen Phosphorylierung durch Unterbrechung des H-Protongradienten****11.1 Pyrrole (z.B. Chlorfenvapir)****11.2 Dinitrophenole (z.B. Binapacryl, Dinobuton, Dinocap, DNOC)****15 12. Seite-I-Elektronentransportinhibitoren****12.1 METTs (z.B. Fensazaquin, Fenpyroximate, Pyrimidifen, Pyridaben, Tebufenpyrad, Tolifenpyrad)****12.2 Hydramethylnone****12.3 Dicofol****13. Seite-II-Elektronentransportinhibitoren****20 13.1 Rotenone****14. Seite-III-Elektronentransportinhibitoren****14.1 Acequinooyl, Flusacrypyrim****15. Mikrobielle Disruptoren der Insektdarmmembran****Bacillus thuringiensis-Stämme****25 16. Inhibitoren der Fettsynthese****16.1 Tetroneuren (z.B. Spirodiclofen, Spiromesifen)**

16.2 Tetramethuren (z.B. 3-(2,5-Dimethylphenyl)-8-methoxy-2-oxo-1-azaspiro[4.5]deco-3-en-4-yl ethyl carbonate (alias: Carbonic acid, 3-(2,5-dimethylphenyl)-8-methoxy-2-oxo-1-azaspiro[4.5]deco-3-en-4-yl ethyl ester, CAS-Reg.-No.: 382608-10-8) and Carbonic acid, cis-3-(2,5-dimethylphenyl)-8-methoxy-2-oxo-1-azaspiro[4.5]deco-3-en-4-yl ethyl ester (CAS-Reg.-No.: 203313-25-1))

30**17. Carboxamide****(z.B. Flonicamid)****18. Oktopaminerge Agonisten****(z.B. Amitraz)****35 19. Inhibitoren der Magnesium-stimulierten ATPase****(z.B. Propargite)**

20. *Phthalamide*

(z.B. N²-[1,1-Dimethyl-2-(methylsulfonyl)ethyl]-3-iod-N¹-[2-methyl-4-[1,2,2,2-tetrafluor-1-(trifluoromethyl)ethyl]phenyl]-1,2-benzenedicarboxamide (CAS-Reg.-No.: 272451-65-7), Flubendiamide)

21. *Neristoxin-Analoge*

- 5 (z.B. Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiosulap-sodium)

22. *Biologika, Hormone oder Pheromone*

(z.B. Azadirachtin, Bacillus spec., Beauveria spec., Codlemone, Metarrhizium spec., Paccilomyces spec., Thuringiensin, Verticillium spec.)

23. *Wirkstoffe mit unbekannten oder nicht spezifischen Wirkmechanismen*

- 10 23.1 Begasungsmittel (z.B. Aluminium phosphide, Methyl bromide, Sulfuryl fluoride)

23.2 Selektive Fraßhemmer (z.B. Cryolite, Flonicamid, Pymetruzin)

23.3 Milbenwachstumshemmer (z.B. Clofentazine, Btoazolo, Hexythiazox)

23.4 Amidoflume, Benclotiaz, Benzoximate, Bifenazate, Bromopropylate, Buprofezin, Chinomethionat, Chlordimeform, Chlorobenzilate, Chloropicrin, Clothiazoben, Cycloprene, Cyflumetofen, Dicyclanil, Fenoxacrim, Fentrifanil, Flubenzimine, Flufenicrin, Flutenzin, Gossyphure, Hydramethylnone, Isonitrophenol, Metoxadiazon, Petroleum, Piperonyl butoxide, Potassium oleate, Pyrafluprole, Pyridalyl, Pyriprole, Sulfuramid, Tetradifon, Tetrasul, Triathene, Verbutin,

- 20 ferner die Verbindung 3-Methyl-phenyl-propylcarbamate (Taumacide Z), die Verbindung 3-(5-Chlor-3-pyridinyl)-8-(2,2,2-trifluorethyl)-8-azabicyclo[3.2.1]octan-3-carbonitril (CAS-Reg.-Nr. 185982-80-3) und das entsprechende 3-endo-Isomere (CAS-Reg.-Nr. 185984-60-5) (vgl. WO 96/37494, WO 98/25923), sowie Präparate, welche insektizid wirksame Pflanzenextrakte, Nematoden, Pilze oder Viren enthalten.

- 25 Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren, Safener bzw. Semiochemicals ist möglich.

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

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, Kälische Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

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

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

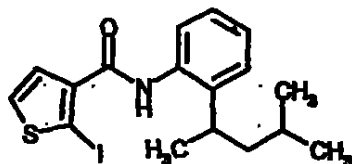
Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen Eigenschaften („Traits“), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken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

Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive („synergistische“) Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber

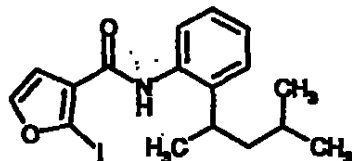
49
höhen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhalten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften („Traits“) verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften („Traits“) werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten, Spinnentiere, Nematoden und Schnecken durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus *Bacillus Thuringiensis* (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c, Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im Folgenden „Bt Pflanzen“). Als Eigenschaften („Traits“) werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften („Traits“) werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, z.B. Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosats 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), Nucoton® (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“).
- 10 Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.
- 15 Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den folgenden Beispielen hervor.

HerstellungsverfahrenBeispiel 1

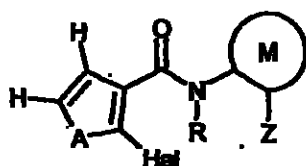
- 5 Unter Schutzgas (Argon) wird eine Lösung aus 516 mg (2.0 mmol) 2-Iod-thiophen-3-carbonsäure und 300 mg (1.7 mmol) 2-(1,3-Dimethyl-butyl)-phenylamin in 10 ml Acetonitril mit 0.56 ml (3.38 mmol) *N,N*-Diisopropylethylamin und 1.18 g (2.5 mmol) Bromo-tris-pyrrolidino-phosphonium hexafluorophosphat (PyBrop) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 24 Stunden bei Raumtemperatur geführt und zur Aufarbeitung auf Wasser gegeben, mit Essigsäureethylester extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum aufkonzentriert. Säulenchromatographie (Gradient Cyclohexan/Essigsäureethylester) liefert 150 mg (21 % der Theorie) *N*-[2-(1,3-Dimethylbutyl)phenyl]-2-iodothiophen-3-carboxamid [$\log P$ (pH 2.3) = 4.14].

Beispiel 2

- 20 Unter Schutzgas (Argon) wird eine Lösung aus 483 mg (2.02 mmol) 2-Iod-furan-3-carbonsäure und 300 mg (1.7 mmol) 2-(1,3-Dimethyl-butyl)-phenylamin in 10 ml Acetonitril mit 0.56 ml (3.38 mmol) *N,N*-Diisopropylethylamin und 1.18 g (2.5 mmol) Bromo-tris-pyrrolidino-phosphonium hexafluorophosphat (PyBrop) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 24 Stunden bei Raumtemperatur geführt und zur Aufarbeitung auf Wasser gegeben, mit Essigsäureethylester extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum aufkonzentriert. Säulenchromatographie (Gradient Cyclohexan/Essigsäureethylester) liefert 130 mg (18 % der Theorie) *N*-[2-(1,3-Dimethylbutyl)phenyl]-2-iod-3-furamid [$\log P$ (pH 2.3) = 3.88].

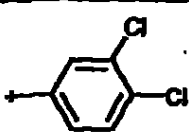
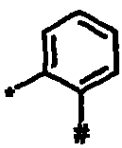
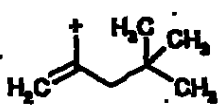
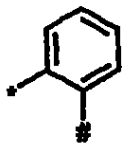
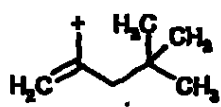
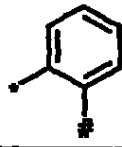
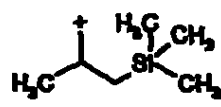
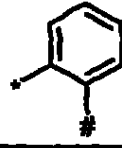
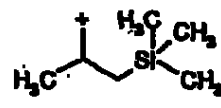
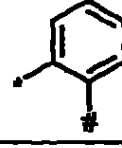
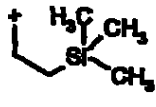
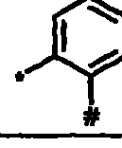
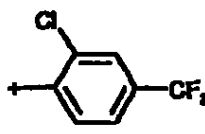
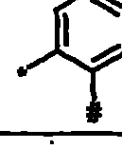
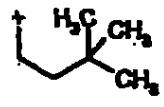
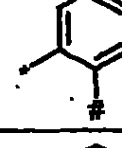
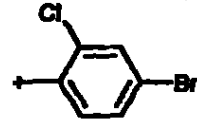
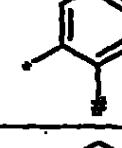
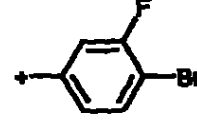
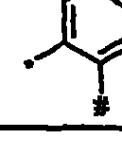
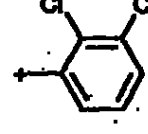
Analog Beispiel 1 und 2, sowie entsprechend den Angaben in der allgemeinen Beschreibung der erfindungsgemäßen Herstellverfahren (a) bis (h) wurden auch die in der nachstehenden Tabelle 1 genannten Verbindungen der Formel (I) erhalten:

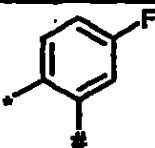
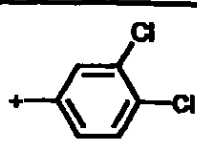
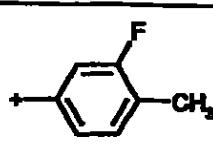
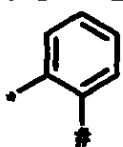
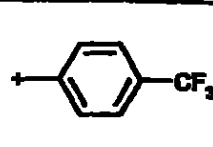
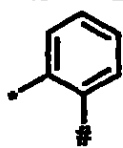
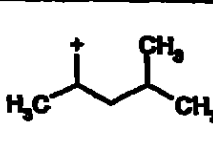
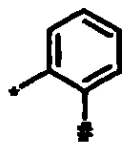
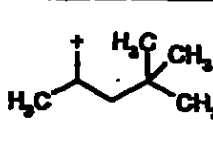
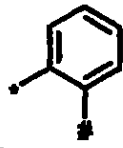
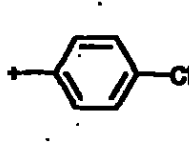
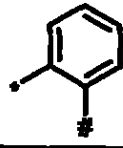
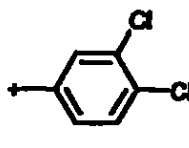
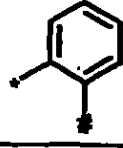
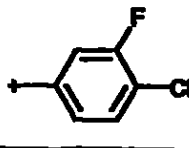
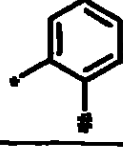
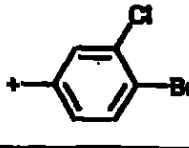
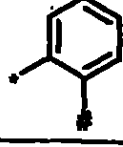
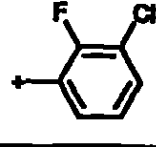
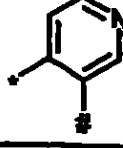
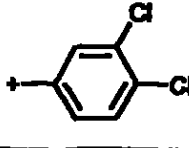
Tabelle 1

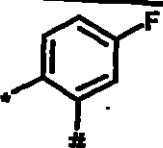
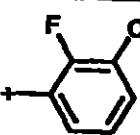
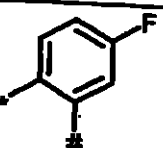
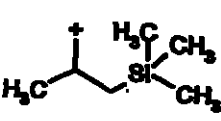
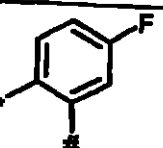
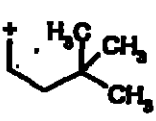
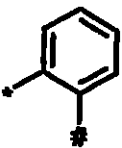
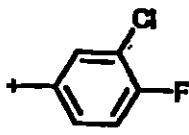
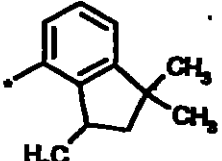
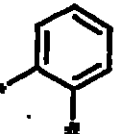
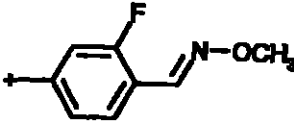
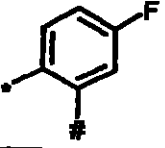
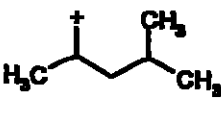
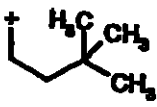
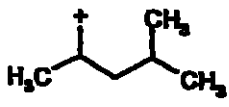
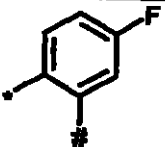
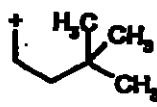


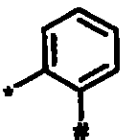
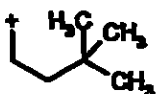
(I),

Nr.	A	Hal	R	M ^{a)}	Z ^{b)}	logP
3	O	I	H			3.72
4	O	I	H			3.58
5	S	I	H			4.57
6	S	I	H			4.42
7	O	I	H			4.16
8	S	I	H			3.93
9	S	I	H			3.82
10	O	I	H			3.89
11	O	I	H			3.62
12	S	I	H			3.94

Nr.	A	Hal	R	M ⁹	Z ⁹	logP
13	S	I	H			4.11
14	S	I	H			4.78
15	O	I	H			4.49
16	O	I	H			4.45
17	S	I	H			4.69
18	S	I	H			4.43
19	S	I	H			4.18
20	S	I	H			4.17
21	S	I	H			4.28
22	S	I	H			3.89
23	S	I	H			4.01

Nr.	A	Hal	R	M ⁰	Z ⁰	logP
24	S	I	H			4.13
25	S	I	H			3.89
26	S	I	H			3.89
27	S	Br	H			4.24
28	S	Br	H			4.51
29	S	Br	H			3.99
30	S	Br	H			4.25
31	S	Br	H			3.91
32	S	I	H			4.21
33	S	I	H			3.67
34	S	I	H			2.20

Nr.	A	Hal	R	M ⁺	Z ⁺	logP
35	S	I	H			3,69
36	S	I	H			4,67
37	S	I	H			4,16
38	S	I	H			3,79
39	S	I	H			4,09
40	S	I	H			3,79
41	S	I	H			4,17
42	S	I	H			4,44
43	S	I	H			4,22
44	S	Br	H			4,30

Nr.	A	Hal	R	M ⁹⁾	Z ¹⁰⁾	logP
45	S	Br	H			4,30

9) Die mit „⁺“ markierte Bindung ist mit dem Amid, die mit „#“ markierte Bindung mit dem Rest Z verknüpft.

10) Die mit „⁺“ markierte Bindung ist mit dem Rest M verknüpft.

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

5 Temperatur: 43°C.

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

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

Die lambda-max-Werte wurden an Hand der UV-Spektren von 200 nm bis 400 nm in den Maxima

15 der chromatographischen Signale ermittelt.

AnwendungsbeispieleBeispiel A5 **Sphaerotheca-Test (Gurke) / prophylaktisch**

Lösungsmittel: 24,5 Gewichtsteile Aceton

24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkyl-Aryl-Polyglykolether

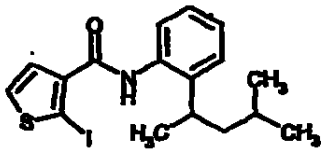
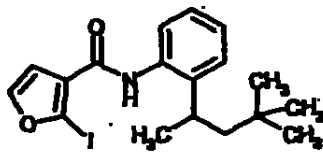
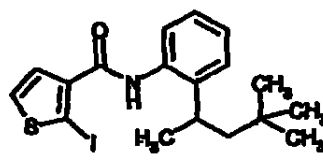
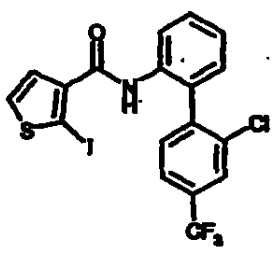
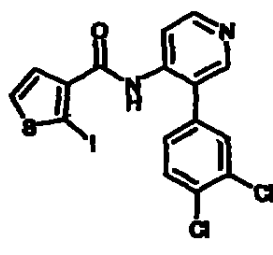
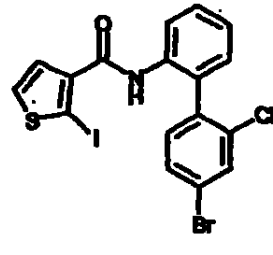
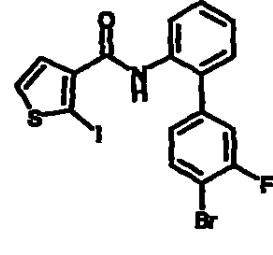
10

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

- 15 Zur Prüfung auf prophylaktische Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von *Sphaerotheca fuliginea* inokuliert. Die Pflanzen werden dann bei ca. 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 70 % im Gewächshaus aufgestellt.
- 20 7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Tabelle A

Sphaerotheca-Test (Garke) / protektiv

Wirkstoff Erfindungsgemäß	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
	100	98
	100	98
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100

54

Tabella A
Sphaerotheca-Test (Gurke) / protektiv

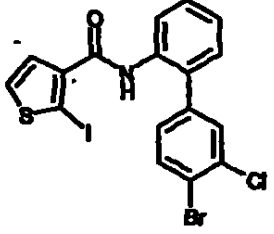
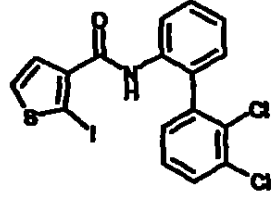
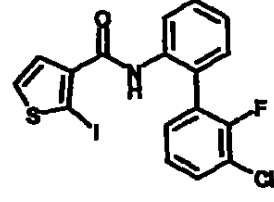
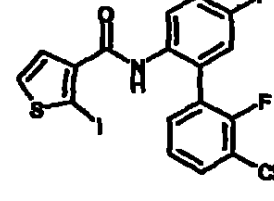
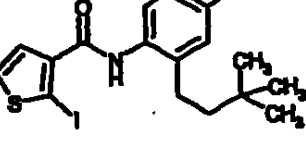
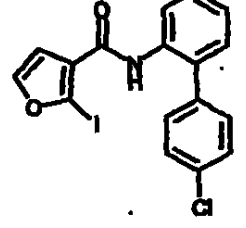
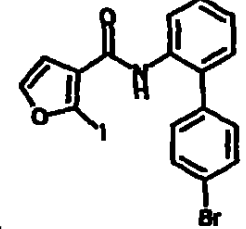
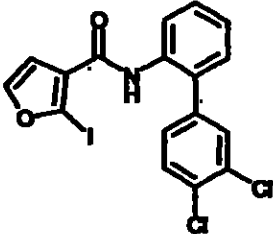
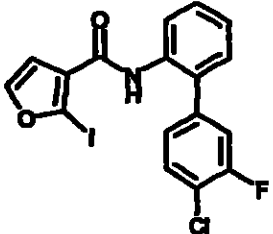
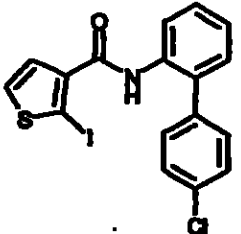
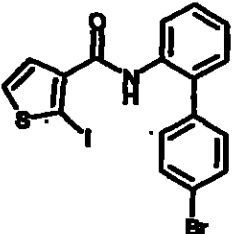
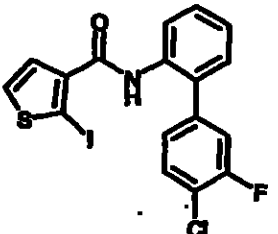
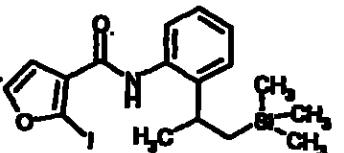
Wirkstoff Erfindungsgemäß	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100

Tabelle A

Sphaerotheca-Test (Gurke) / protektiv

Wirkstoff Erfindungsgemäß	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
	100	100
	100	98
	100	95
	100	100
	100	98
	100	100

55:

Tabelle A

Sphaerotheca-Test (Gurke) / protektiv

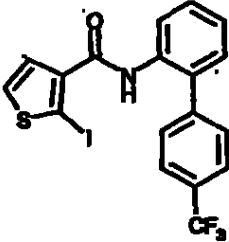
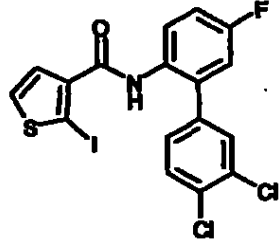
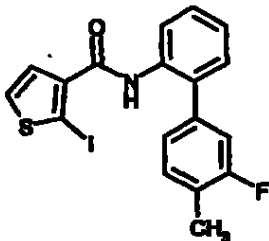
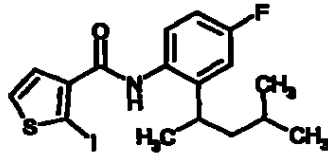
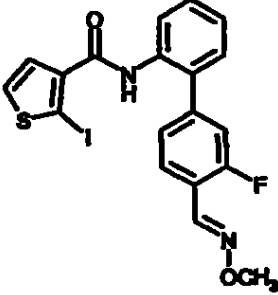
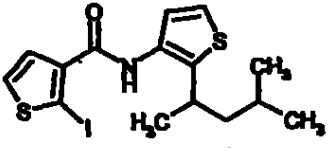
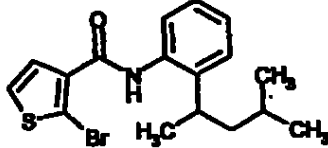
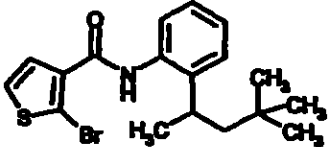
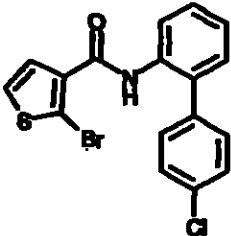
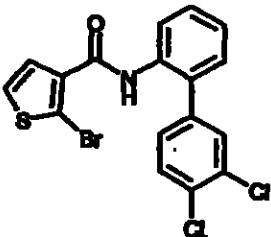
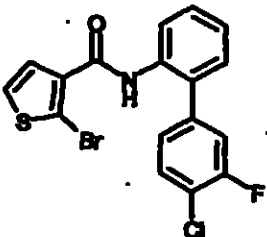
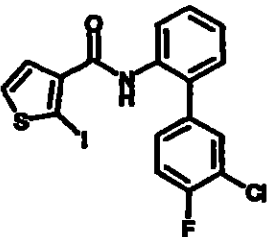
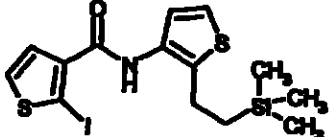
Wirkstoff Erfindungsgemäß	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
	100	93
	100	100
	100	100
	100	97
	100	98
	100	92
	100	100

Tabelle A**Sphaerotheca-Test (Gurke) / protektiv**

Wirkstoff Erfindungsgemäß	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
	100	97
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100

Beispiel B

Venturia - Test (Apfel) / protektiv

- 5 **Lösungsmittel:** 24,5 Gewichtsteile Aceton
 24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkyl-Aryl-Polyglykolether

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

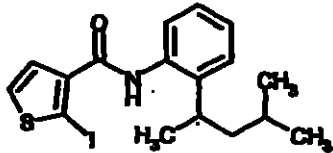
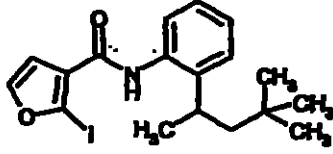
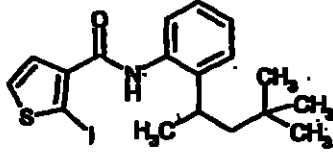
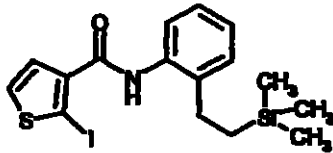
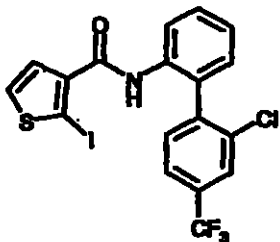
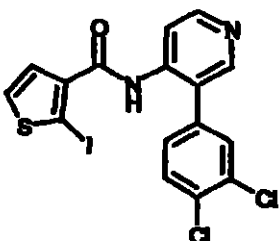
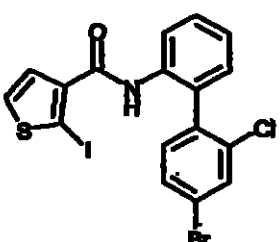
15 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Konidiensuspension des Apfelschorrfährers *Venturia inaequalis* inokuliert und verbleiben dann 1 Tag bei ca. 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

20 Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei ca. 21°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 90 % aufgestellt.

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

Tabelle B

Venturia - Test (Apfel) / protaktiv

Wirkstoff Erfindungsgemäß	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
	100	100
	100	94
	100	100
	100	100
	100	97
	100	98
	100	100

57

Tabelle B

Venturia - Test (Apfel) / protektiv

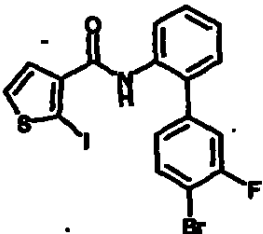
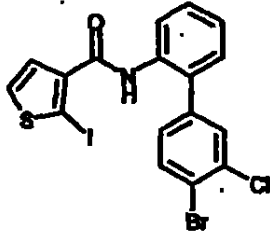
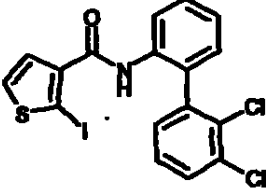
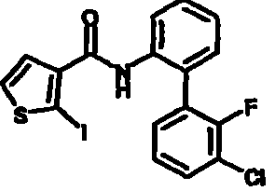
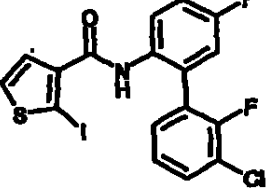
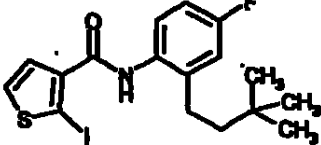
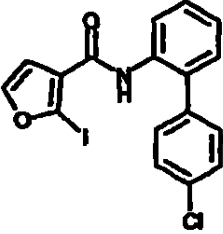
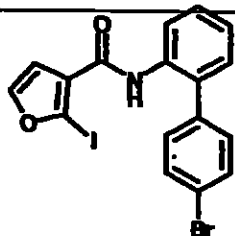
Wirkstoff Erfindungsgemäß	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
	100	100
	100	100
	100	98
	100	89
	100	100
	100	100
	100	100

Tabelle B

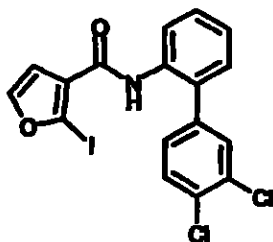
Venturia - Test (Apfel) / protektiv

Wirkstoff Erfindungsgemäß	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
------------------------------	--------------------------------------	----------------------



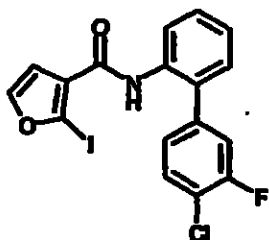
100

100



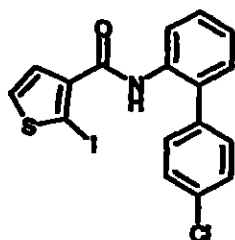
100

99



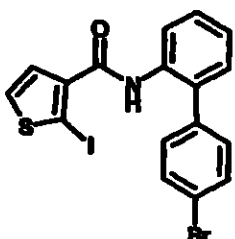
100

100



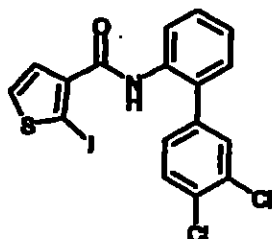
100

100



100

91



100

100

Tabelle B
Venturia - Test (Apfel) / protektiv

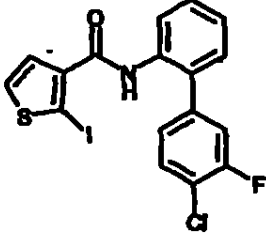
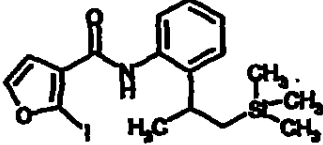
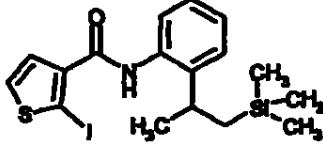
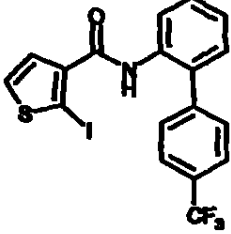
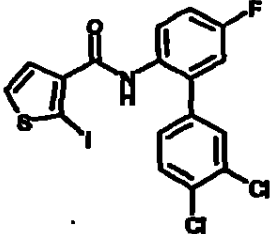
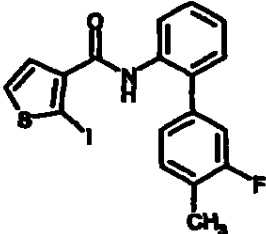
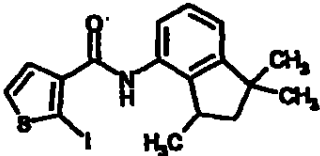
Wirkstoff Erfindungsgemäß	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
	100	100
	100	99
	100	100
	100	99
	100	100
	100	100
	100	100

Tabelle B

Venturia - Test (Apfel) / protektiv.

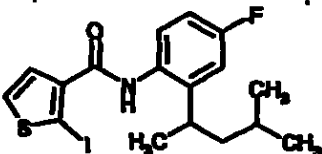
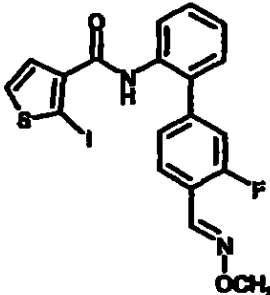
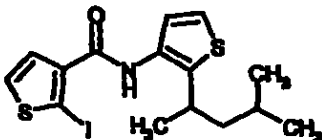
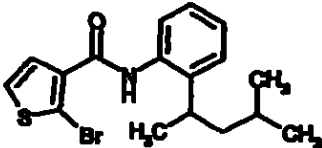
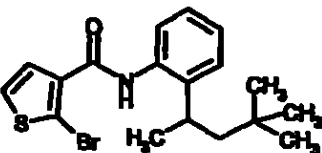
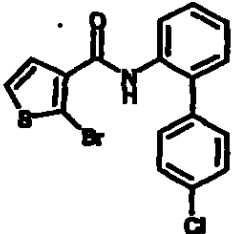
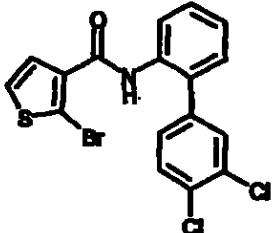
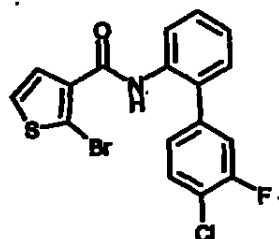
Wirkstoff Erfindungsgegenstand	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100
	100	98
	100	100
	100	100

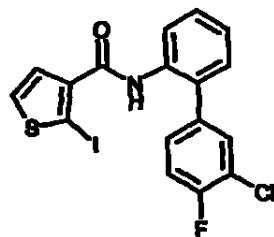
Tabelle B
Venturia - Test (Apfel) / protektiv

Wirkstoff Erfindungsgemäß	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
------------------------------	--------------------------------------	----------------------



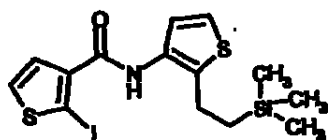
100

100



100

100



100

100

Beispiel C**Botrytis - Test (Bohne) / protektiv**

- 5 **Lösungsmittel:** 24,5 Gewichtsteile Aceton
 24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkyl-Aryl-Polyglykolether

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

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

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

Tabelle C
Botrytis - Test (Bohne) / protektiv

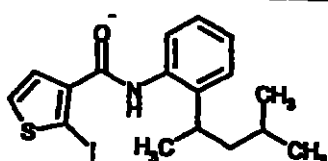
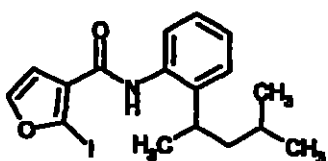
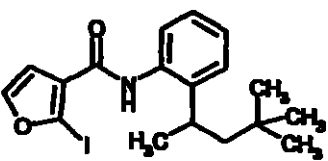
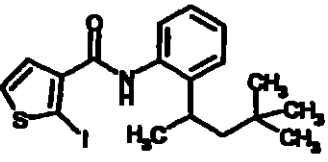
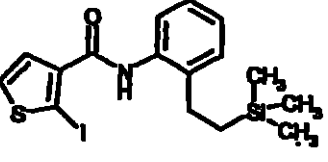
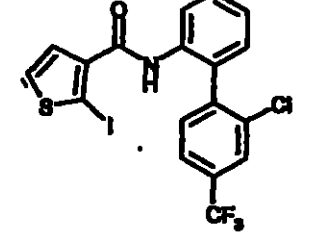
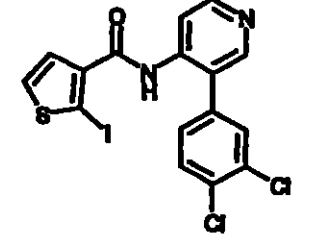
Wirkstoff Erfindungsgemäß	Anwendungsmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
	500	100
	500	99
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100

Tabelle C**Botrytis - Test (Bohne) / protektiv**

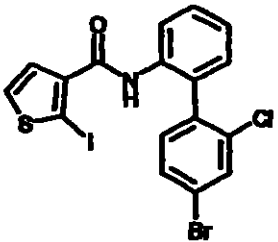
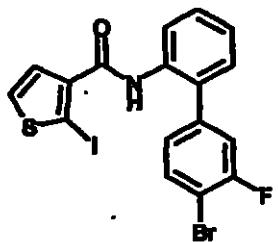
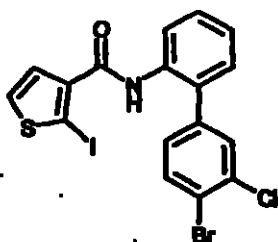
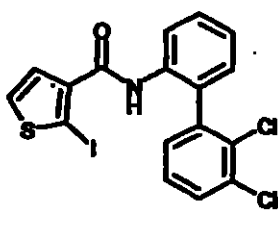
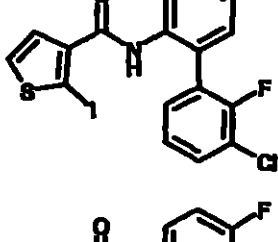
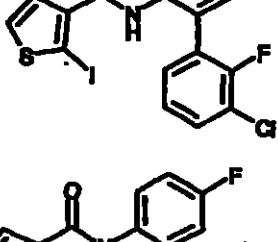
Wirkstoff Erfindungsgemäß	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100

Tabelle C
Botrytis - Test (Bohne) / protektiv

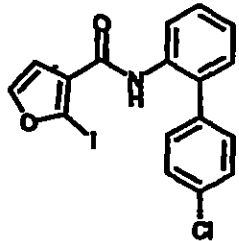
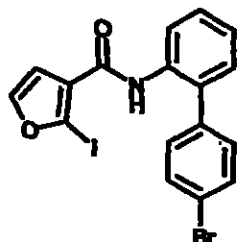
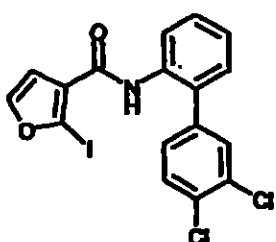
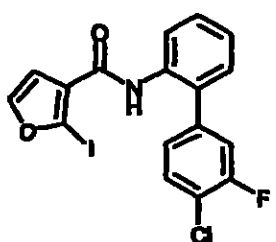
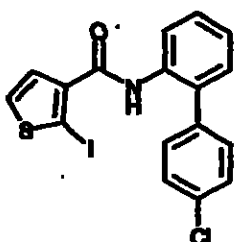
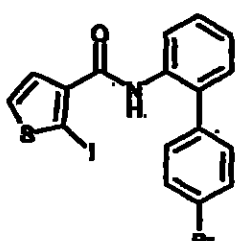
Wirkstoff Erfindungsgemäß	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100

Tabelle C

Botrytis - Test (Bohne) / protektiv

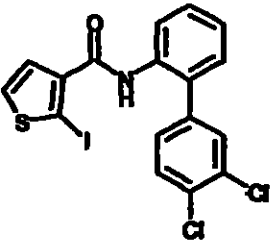
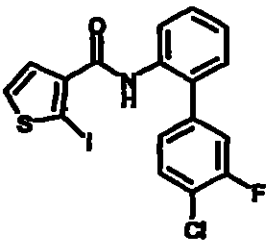
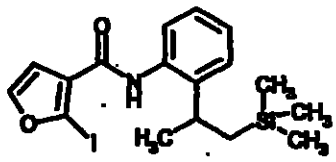
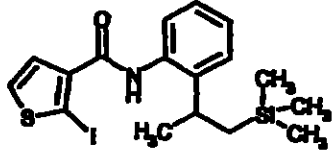
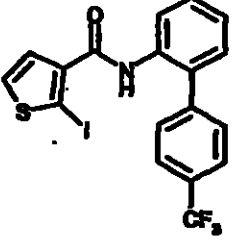
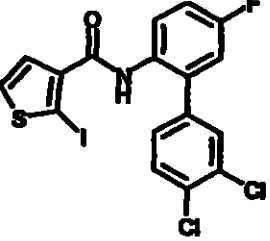
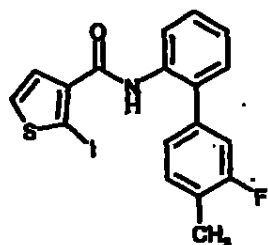
Wirkstoff Erfindungsgemäß	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100

Tabelle C

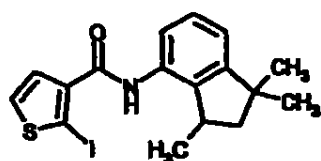
Botrytis - Test (Bohne) / protaktiv

Wirkstoff Erfindungsgemäß	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
------------------------------	--------------------------------------	----------------------



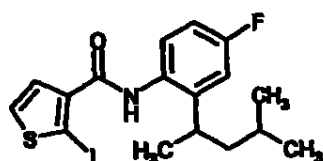
500

100



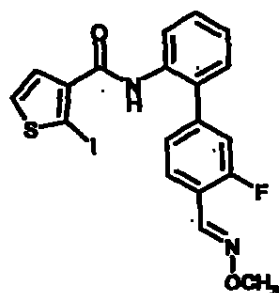
500

100



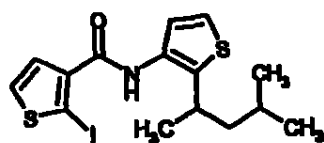
500

100



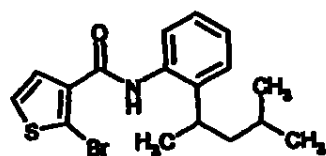
500

100



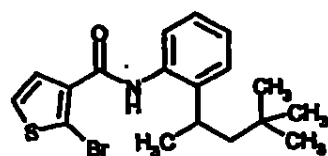
500

100



500

100



500

100

Beispiel D

Puccinia-Test (Weizen) / protektiv

- 5 **Lösungsmittel:** 50 Gewichtsteile N,N-Dimethylacetamid
 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

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

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

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

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

Tabelle D

Puccinia-Test (Weizen) / protektiv

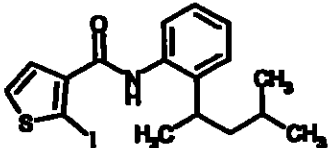
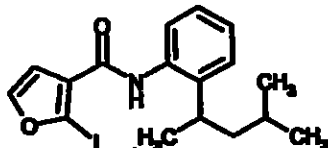
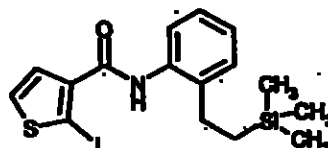
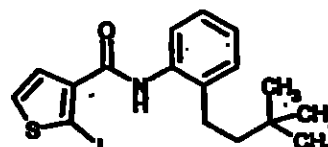
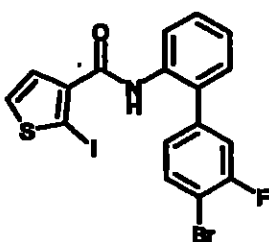
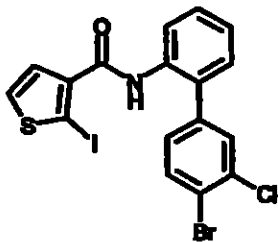
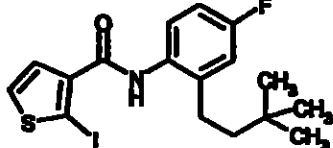
Wirkstoff Erfindungsgemäß	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
	500	100
	500	100
	500	97
	500	97
	500	100
	500	100
	500	100

Tabelle D
Puccinia-Test (Weizen) / protektiv

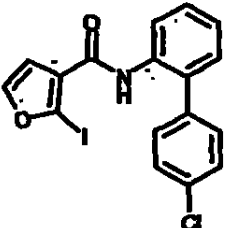
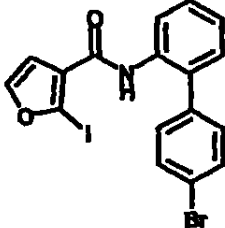
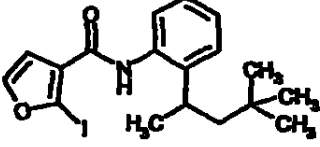
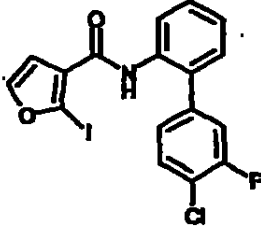
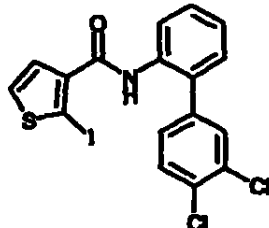
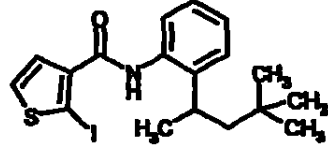
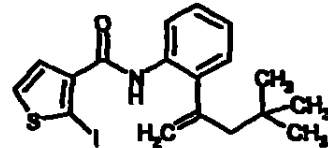
Wirkstoff Erfindungsgemäß	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	93

Tabelle D

Puccinia-Test (Weizen) / protektiv

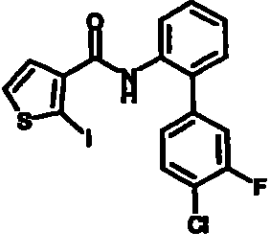
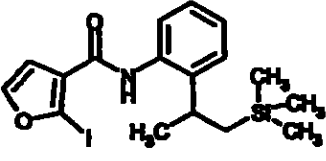
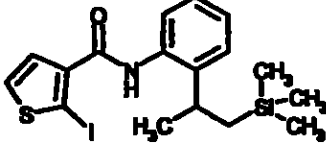
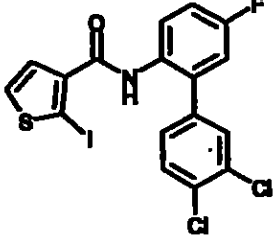
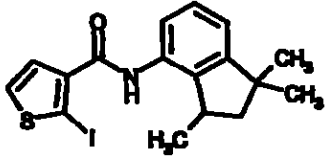
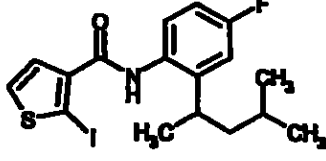
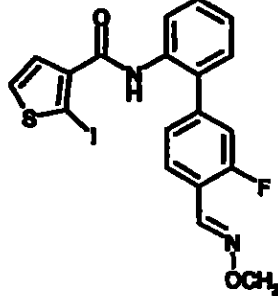
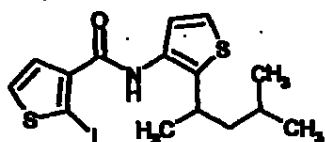
Wirkstoff Erfindungsgemäß	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
	500	94
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100

Tabelle E

Tabelle D

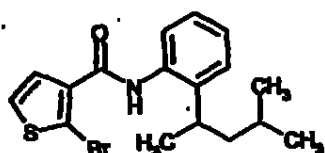
Puccinia-Test (Weizen) / protektiv

Wirkstoff Erfindungsgemäß	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
------------------------------	--------------------------------------	----------------------



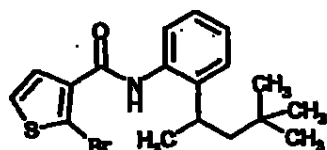
500

100



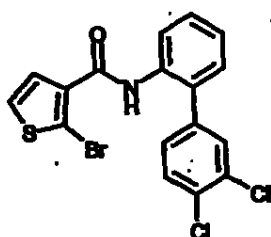
500

100



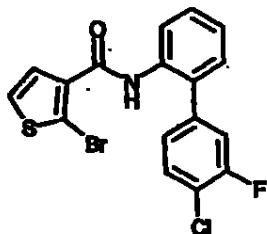
500

100



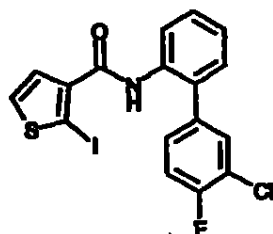
500

100



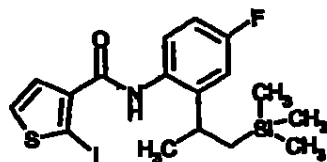
500

100



500

100

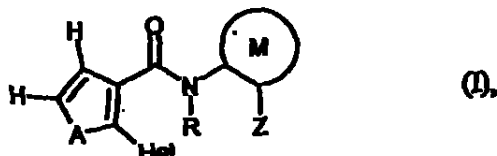


500

100

Patentansprüche

1. 2-Halogenfuryl/thieryl-3-carboxamide der Formel (I)



5 in welcher

A für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel) steht,

Hal für Halogen steht,

R für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkylsulfinyl, C₁-C₈-Alkylsulfonyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl; C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₈-Halogenalkylthio, C₁-C₈-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₈-Halogenalkylsulfonyl, Halogen-C₁-C₈-alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₃-C₈-Halogenocycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; Formyl, Formyl-C₁-C₈-alkyl, (C₁-C₈-Alkyl)carbonyl-C₁-C₈-alkyl, (C₁-C₈-Alkoxy)carbonyl-C₁-C₈-alkyl; Halogen-(C₁-C₈-alkyl)carbonyl-C₁-C₈-alkyl, Halogen-(C₁-C₈-alkoxy)carbonyl-C₁-C₈-alkyl mit jeweils 1 bis 13 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen;

15 (C₁-C₈-Alkyl)carbonyl, (C₁-C₈-Alkoxy)carbonyl, (C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl)carbonyl, (C₃-C₈-Cycloalkyl)carbonyl; (C₁-C₈-Halogenalkyl)carbonyl, (C₁-C₈-Halogenalkoxy)carbonyl, (Halogen-C₁-C₈-alkoxy-C₁-C₈-alkyl)carbonyl, (C₃-C₈-Halogenocycloalkyl)carbonyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; oder -C(=O)C(=O)R¹, -CONR²R³ oder -CH₂NR⁴R⁵ steht,

20 R¹ für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl; C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₈-Halogenalkoxy, Halogen-C₁-C₈-alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₃-C₈-Halogenocycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht,

25 R² und R³ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl; C₁-C₈-Halogenalkyl, Halogen-C₁-C₈-alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₃-C₈-Halogenocycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen stehen,

R² und R³ außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen oder C₁-C₈-Alkyl substituierten gesättigten Heterocyclus mit 5 bis 8 Ringatomen bilden, wobei der Heterocyclus 1 oder 2 weitere, nicht benachbarte Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel oder NR⁶ enthalten kann,

30

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl; C₁-C₈-Halogenalkyl, C₃-C₈-Halogenocycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen stehen,

- 5 R^4 und R^5 außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen oder C_1 - C_6 -Alkyl substituierten gesättigten Heterocyclus mit 5 bis 8 Ringatomen bilden, wobei der Heterocyclus 1 oder 2 weitere, nicht benachbarte Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel oder NR^6 enthalten kann,
- R^6 für Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl steht,
- M für einen jeweils einfach durch R^7 substituierten Phenyl-, Thiophen-, Pyridin-, Pyrimidin-, Pyridazin oder Pyrazin-Ring oder für einen durch R^{7A} substituierten Thiazol-Ring steht,
- 10 R^7 für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, iso-Propyl, Methylthio oder Trifluormethyl steht,
- R^{7A} für Wasserstoff, Methyl, Methylthio oder Trifluormethyl steht,
- Z für Z^1 , Z^2 , Z^3 oder Z^4 steht; worin
- Z^1 für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht,
- 15 Z^2 für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Cycloalkyl oder Bicycloalkyl steht,
- Z^3 für unsubstituiertes C_2 - C_{20} -Alkyl oder für einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylamino, Halogen-dialkylamino, $-SiR^8R^9R^{10}$ und/oder C_2 - C_6 -Cycloalkyl substituiertes C_1 - C_{20} -Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C_1 - C_6 -Alkyl substituiert sein kann,
- 20 Z^4 für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylamino, Halogen-dialkylamino, $-SiR^8R^9R^{10}$ und/oder C_2 - C_6 -Cycloalkyl substituiertes C_2 - C_{20} -Alkenyl oder C_2 - C_{20} -Alkynyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C_1 - C_6 -Alkyl substituiert sein kann,
- 25 R^8 und R^9 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxy- C_1 - C_6 -alkyl, C_1 - C_6 -Alkylthio- C_1 - C_6 -alkyl oder C_1 - C_6 -Halogenalkyl stehen,
- R^{10} für Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxy- C_1 - C_6 -alkyl, C_1 - C_6 -Alkylthio- C_1 - C_6 -alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Alkynyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -
- 35

Halogenalkenyl, C₂-C₆-Halogenalkinyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Phenylalkyl steht,

oder

M und Z gemeinsam für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Methyl substituiertes 1H-2,3-Dihydro-inden-4-yl, 1,3-Dihydro-2-benzofuran-4-yl oder 1,3-Dihydro-2-benzothien-4-yl stehen.

5

2. 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carbamide der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

A für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel) steht,

10

Hal für Fluor, Chlor, Brom oder Iod steht,

R für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₃-Alkoxy-C₁-C₃-alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl; C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, Halogen-C₁-C₃-alkoxy-C₁-C₃-alkyl, C₃-C₆-Halogenocycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; Formyl, Formyl-C₁-C₃-alkyl, (C₁-C₃-Alkyl)carbonyl-C₁-C₃-alkyl, (C₁-C₃-Alkoxy)carbonyl-C₁-C₃-alkyl; Halogen-(C₁-C₃-alkyl)carbonyl-C₁-C₃-alkyl, Halogen-(C₁-C₃-alkoxy)carbonyl-C₁-C₃-alkyl mit jeweils 1 bis 13 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; (C₁-C₃-Alkyl)carbonyl, (C₁-C₄-Alkoxy)carbonyl, (C₁-C₃-Alkoxy-C₁-C₃-alkyl)carbonyl, (C₃-C₆-Cycloalkyl)carbonyl; (C₁-C₄-Halogenalkyl)carbonyl, (C₁-C₄-Halogenalkoxy)carbonyl, (Halogen-C₁-C₃-alkoxy-C₁-C₃-alkyl)carbonyl, (C₃-C₆-Halogenocycloalkyl)carbonyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; oder -C(=O)C(=O)R¹, -CONR²R³ oder -CH₂NR⁴R⁵ steht,

15

20

R¹ für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Alkoxy-C₁-C₃-alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl; C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Halogen-C₁-C₃-alkoxy-C₁-C₃-alkyl, C₃-C₆-Halogenocycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen steht,

25

R² und R³ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy-C₁-C₃-alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl; C₁-C₄-Halogenalkyl, Halogen-C₁-C₃-alkoxy-C₁-C₃-alkyl, C₃-C₆-Halogenocycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen stehen,

30

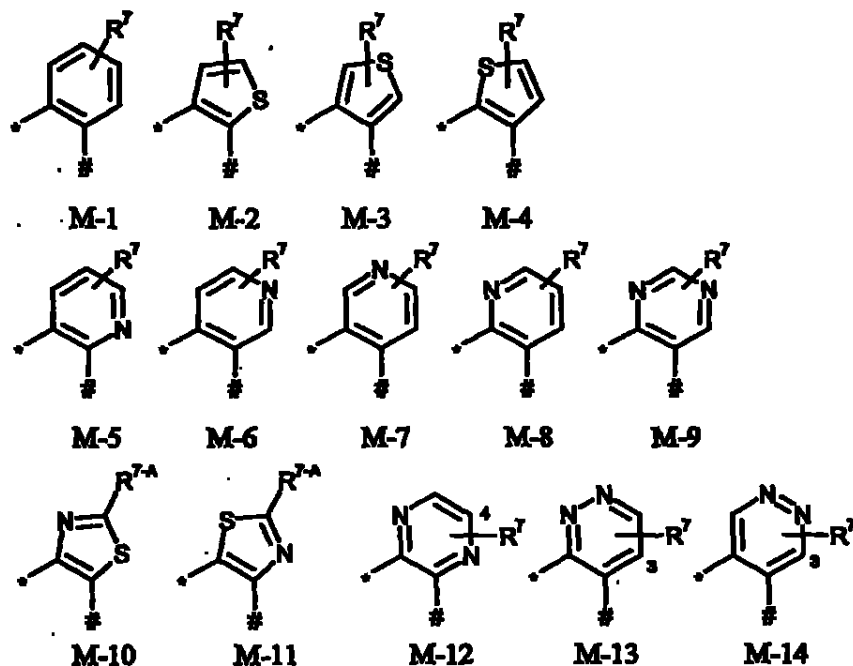
R² und R³ außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituierten gesättigten Heterocyclus mit 5 oder 6 Ringatomen bilden, wobei der Heterocyclus 1 oder 2 weitere, nicht benachbarte Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel oder NR⁶ enthalten kann,

R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl; C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_3 - C_6 -Halogenocycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen stehen,

R^4 und R^5 außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen oder C_1 - C_6 -Alkyl substituierten gesättigten Heterocyclus mit 5 oder 6 Ringatomen bilden; wobei der Heterocyclus 1 oder 2 weitere, nicht benachbarte Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel oder NR^6 enthalten kann,

R^6 für Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl steht,

M für einen der folgenden Cyclen steht,



wobei die mit „^{7A}“ markierte Bindung mit dem Amid, die mit „#“ markierte Bindung mit dem Rest Z verknüpft ist,

R^7 für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, iso-Propyl, Methylthio oder Trifluormethyl steht,

R^{7A} für Wasserstoff, Methyl oder Trifluormethyl steht,

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

Z^1 für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten jeweils aus der Liste W^1 ausgewählt sind, steht,

W^1 für Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thio-carbamoyl;

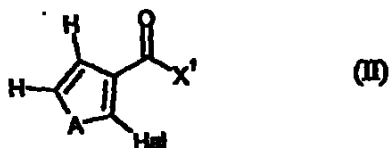
jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Hydroxyalkyl, Oxoalkyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Dialkoxyalkyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen;

- jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen;
- jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfenyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;
- jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 11 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;
- jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Arylalkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyloxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen Kohlenwasserstoffketten, Alkenylcarbonyl oder Alkiny carbonyl; mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen Kohlenwasserstoffketten;
- Cycloalkyl oder Cycloalkyloxy mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen;
- jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Oxo, Methyl, Trifluormethyl oder Ethyl substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Alkylen mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, Oxyalkylen mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen oder Dioxyalkylen mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen;
- oder die Gruppierung $-C(Q^1)-N-Q^2$, worin
- Q^1 für Wasserstoff, Hydroxy oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen oder Cycloalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht und
- Q^2 für Hydroxy, Amino, Methylamino, Phenyl, Benzyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino oder Phenyl substituiertes Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder für Alkenyloxy oder Alkinyloxy mit jeweils 2 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,
- sowie jeweils gegebenenfalls im Ringteil einfach bis dreifach durch Halogen, und/ oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Benzoyl, Benzoylphenyl, Cinnamoyl, Heterocyclyl oder Phenylalkyl, Phenylalkyloxy, Phenylalkylthio, oder Heterocyclylalkyl, mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen Alkylteilen, steht,
- Z^2 für jeweils jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C_1 - C_6 -Alkyl substituiertes Cycloalkyl oder Bicycloalkyl mit jeweils 3 bis 10 Kohlenstoffatomen steht,

- 5 Z^3 für unsubstituiertes C_2-C_{20} -Alkyl oder für einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C_1-C_6 -Alkylthio, C_1-C_6 -Alkylsulfinyl, C_1-C_6 -Alkylsulfonyl, C_1-C_6 -Alkoxy, C_1-C_6 -Aminomino, Di(C_1-C_6 -alkyl)amino, C_1-C_6 -Halogenalkylthio, C_1-C_6 -Halogenalkylsulfinyl, C_1-C_6 -Halogenalkylsulfonyl, C_1-C_6 -Halogenalkoxy, C_1-C_6 -Halogenalkylamino, Halogen-di(C_1-C_6 -alkyl)amino, $-SiR^8R^9R^{10}$ und/oder C_3-C_6 -Cycloalkyl substituiertes C_1-C_{20} -Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C_1-C_6 -Alkyl und/oder C_1-C_6 -Halogenalkyl substituiert sein kann,
- 10 Z^4 für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C_1-C_6 -Alkylthio, C_1-C_6 -Alkylsulfinyl, C_1-C_6 -Alkylsulfonyl, C_1-C_6 -Alkoxy, C_1-C_6 -Aminomino, Di(C_1-C_6 -alkyl)amino, C_1-C_6 -Halogenalkylthio, C_1-C_6 -Halogenalkylsulfinyl, C_1-C_6 -Halogenalkylsulfonyl, C_1-C_6 -Halogenalkoxy, C_1-C_6 -Halogenalkylamino, Halogen-di(C_1-C_6 -alkyl)amino, $-SiR^8R^9R^{10}$ und/oder C_3-C_6 -Cycloalkyl substituiertes C_2-C_{20} -Alkyl oder C_2-C_{20} -Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C_1-C_6 -Alkyl und/oder C_1-C_6 -Halogenalkyl substituiert sein kann,
- 15 R^8 und R^9 unabhängig voneinander für C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Alkoxy, C_1-C_6 -Alkoxy- C_1-C_6 -alkyl oder C_1-C_6 -Alkylthio- C_1-C_6 -alkyl stehen,
- 20 R^{10} für C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Alkoxy, C_1-C_6 -Alkoxy- C_1-C_6 -alkyl, C_1-C_6 -Alkylthio- C_1-C_6 -alkyl, C_3-C_6 -Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,
- oder
- M und Z gemeinsam für 1,1,3-Trimethyl-1H-2,3-dihydro-inden-4-yl, 1,3-Dimethyl-1H-2,3-dihydro-inden-4-yl, 1,1,3-Trimethyl-1,3-dihydro-2-benzofuran-4-yl, 1,3-Dimethyl-1,3-dihydro-2-benzofuran-4-yl, 1,1,3-Trimethyl-1,3-dihydro-2-benzothiien-4-yl oder 1,3-Dimethyl-1,3-dihydro-2-benzothiien-4-yl stehen.
- 25

3. Verfahren zum Herstellen der 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

- 30 a) Carbonsäure-Derivate der Formel (II)

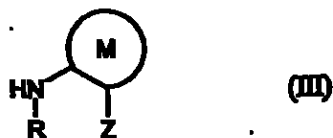


in welcher

A und Hal die in Anspruch angegebenen Bedeutungen haben und

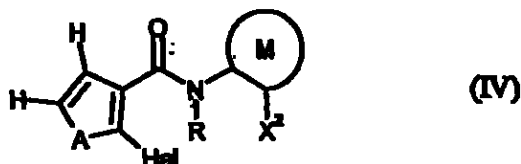
X^1 für Halogen oder Hydroxy steht,

mit Anilin-Derivaten der Formel (III)



in welcher R, M und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines
Kondensationsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt, oder

b) Halogen-carboxamide der Formel (IV)

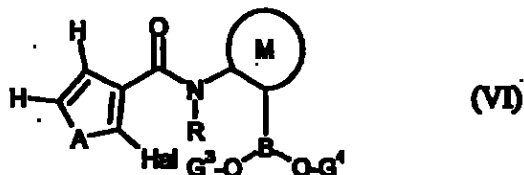


in welcher
A, Hal, R und M die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,
X² für Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonat steht,
mit Boronsäure-Derivaten der Formel (V)



in welcher
Z¹ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen hat und
G¹ und G² jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen stehen,
in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels
und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt, oder

c) Boronsäure-Derivate der Formel (VI)



in welcher
A, Hal, R und M die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,
G³ und G⁴ jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen stehen,
mit Phenyl-Derivaten der Formel (VII)



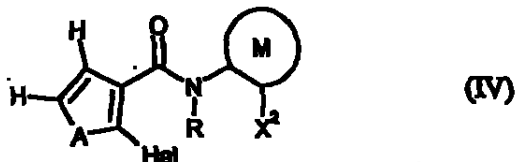
in welcher

Z^1 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen hat und

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

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

d) Halogencarboxamide der Formel (IV)



in welcher

A, Hal, R und M die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

X^2 für Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonat steht,

mit Phenyl-Derivaten der Formel (VII)



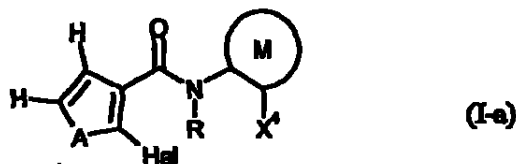
in welcher

Z^1 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen hat und

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

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

e) 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-a)



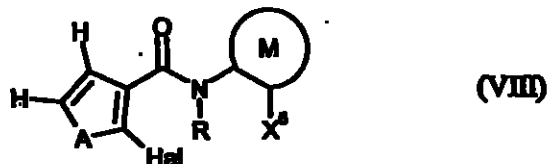
in welcher

A, Hal, R und M die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

X^4 für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylamino, Halogen-dialkylamino, $-SiR^8R^9R^{10}$ und/oder C_2-C_6 -Cycloalkyl substituiertes C_2-C_{20} -Alkanyl oder C_2-

C_{20} -Alkynyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein kann, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators hydriert, oder

f) Hydroxyalkylcarboxamide der Formel (VIII)



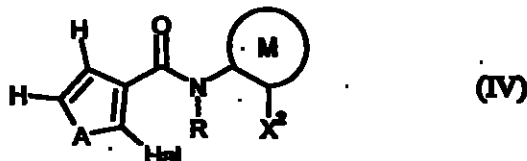
in welcher

A, Hal, R und M die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

X^5 für gegebenenfalls zusätzlich einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylamino, Halogen-dialkylamino, $-SiR^9R^{10}$ und/oder C_1 - C_6 -Cycloalkyl substituiertes C_2 - C_{20} -Hydroxyalkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein kann,

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

g) Halogencarboxamide der Formel (IV)



in welcher

A, Hal, R und M die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

X^2 für Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonat steht,

mit einem Alkin der Formel (IX)

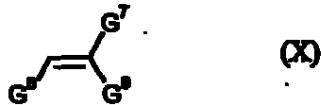


in welcher

G^5 für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylamino, Halogen-dialkylamino, $-SiR^9R^{10}$

und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₂-C₁₈-Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann,

oder einem Alken der Formel (X)

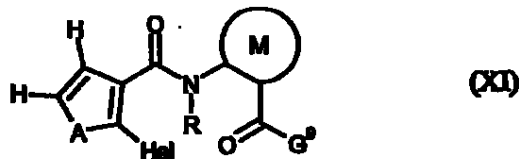


in welcher

G⁶, G⁷ und G⁸ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylamino, Halogen-dialkylamino, -SiR⁹R⁹R¹⁰ und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes Alkyl stehen, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome des offenkettigen Molekülteils (ohne die Substituenten) die Zahl 20 nicht übersteigt,

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

h) Ketone der Formel (XI)



in welcher

A, Hal, R und M die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

G⁹ für Wasserstoff oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylamino, Halogen-dialkylamino, -SiR⁹R⁹R¹⁰ und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann,

mit einer Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (XII)



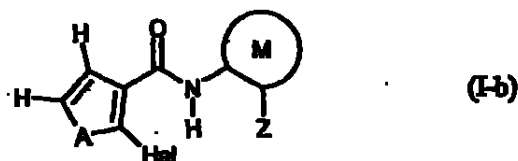
in welcher

G^{10} für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylamino, Halogen-dialkylamino, $-SiR^9R^{10}$ und/oder C_3-C_6 -Cycloalkyl substituiertes C_1-C_{18} -Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1-C_4 -Alkyl substituiert sein kann,

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

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt, oder

i) 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I-b)



in welcher

A, Hal, R, M und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

mit Halogeniden der Formel (XIII)



in welcher

R^8 für C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Alkylsulfinyl, C_1-C_6 -Alkylsulfonyl, C_1-C_6 -Alkoxy- C_1-C_4 -alkyl, C_3-C_6 -Cycloalkyl; C_1-C_6 -Halogenalkyl, C_1-C_6 -Halogenalkylthio, C_1-C_6 -Halogenalkylsulfinyl, C_1-C_6 -Halogenalkylsulfonyl, Halogen- C_1-C_4 -alkoxy- C_1-C_4 -alkyl, C_3-C_6 -Halogenocycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; Formyl, Formyl- C_1-C_3 -alkyl, $(C_1-C_3$ -Alkyl)-carbonyl- C_1-C_3 -alkyl, $(C_1-C_3$ -Alkoxy)carbonyl- C_1-C_3 -alkyl; Halogen- $(C_1-C_3$ -alkyl)carbonyl- C_1-C_3 -alkyl, Halogen- $(C_1-C_3$ -alkoxy)carbonyl- C_1-C_3 -alkyl mit jeweils 1 bis 13 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; $(C_1-C_6$ -Alkyl)carbonyl, $(C_1-C_6$ -Alkoxy)carbonyl, $(C_1-C_6$ -Alkoxy- C_1-C_4 -alkyl)carbonyl, $(C_3-C_6$ -Cycloalkyl)carbonyl; $(C_1-C_6$ -Halogenalkyl)carbonyl, $(C_1-C_6$ -Halogenalkoxy)carbonyl, (Halogen- C_1-C_4 -alkoxy- C_1-C_4 -alkyl)carbo-

nyl, (C₃-C₈-Halogencycloalkyl)carbonyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; oder -C(=O)C(=O)R¹, -CONR²R³ oder -CH₂NR⁴R⁵ steht,

R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

X⁶ für Chlor, Brom oder Iod steht,

in Gegenwart einer Base und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

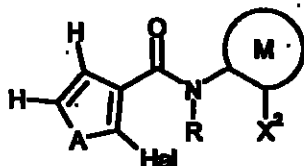
4. Mittel zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamid der Formel (I) gemäß Anspruch 1 neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen.

5. Verwendung von 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamiden der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen.

6. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf die Mikroorganismen und/oder deren Lebensraum ausbringt.

7. Verfahren zur Herstellung von Mitteln zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man 2-Halogenfuryl/thienyl-3-carboxamide der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

8. Halogencarboxamide der Formel (IV)



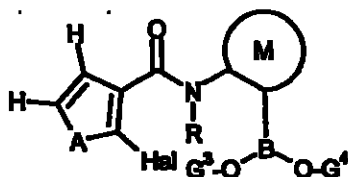
(IV)

in welcher

A, Hal, R und M die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

X² für Brom oder Iod steht.

9. Boronsäure-Derivate der Formel (VI)

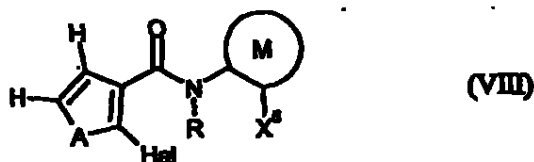


(VI)

in welcher

A, Hal, R und M die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,
 G^3 und G^4 jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen stehen.

10. Hydroxyalkylcarboxamide der Formel (VIII)



in welcher

A, Hal, R und M die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

X^5 für gegebenenfalls zusätzlich einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylamino, Halogen-dialkylamino, $-SiR^8R^9R^{10}$ und/oder C_3-C_6 -Cycloalkyl substituiertes C_2-C_{20} -Hydroxyalkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1-C_4 -Alkyl substituiert sein kann.

15 11. Ketone der Formel (XI)



in welcher

A, Hal, R und M die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

G^6 für Wasserstoff oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylamino, Halogen-dialkylamino, $-SiR^8R^9R^{10}$ und/oder C_3-C_6 -Cycloalkyl substituiertes C_1-C_{18} -Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1-C_4 -Alkyl substituiert sein kann.

-1-

2-HALÓGENOFURIL/TIENIL-3-CARBOXAMIDAS.**Campo de la invención**

La presente invención se refiere a nuevas 2-halógenofuril/tienil-3-carboxamidas, a
varios procedimientos para su obtención y a su empleo para la lucha contra los
5 microorganismos indeseables.

Antecedentes de la invención

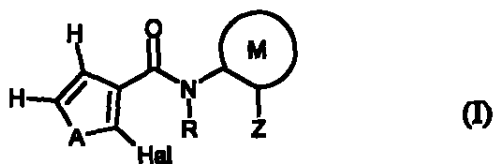
Se sabe ya, que un gran número de carboxamidas tiene propiedades fungicidas
(véanse las publicaciones, por ejemplo EP-A 0 737 682, EP-A 0 591 699, EP-A 0 589
301, EP-A 0 545 099, DE-A 24 09 011, DE-A 20 06 472, JP-A 2001-302605, JP-A
10 10-251240, JP-A 8-176112, JP-A 8- 92223 y JP-A 53-72823). De este modo se conoce
ya un gran número de furil/tienil-3-carboxamidas, cuyo anillo de furilo/tienilo está
substituido en la posición 2 por metilo o por trifluormetilo. Las únicas carboxamidas,
substituidas por halógeno en la posición 2 del heterociclo son la 2,5-dicloro-N-{3'-
[(metoxiimino)metil]bifenil-2-il}tiofen-3-carboxamida y la 2,5-dicloro-N-{4'-
15 [(metoxiimino)metil]bifenil-2-il}tiofen-3-carboxamida (véase la publicación WO
02/08197). La actividad de estos productos es buena, sin embargo deja mucho que
desear en algunos casos, con ocasión de cantidades pequeñas de aplicación.

Son nuevas las 2-halógenofuril/tienil-3-carboxamidas, cuyo anillo de furilo/tienilo
no porta cualquier otro substituyente, que no sea halógeno.

20

Descripción detallada de la invención

Se han encontrado ahora nuevas 2-halógenofuril/tienil-3-carboxamidas de la
fórmula (I)



en la que

- A significa O (oxígeno) o S (azufre),
- Hal significa halógeno,
- R significa hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alquilsulfinilo con 1
- 5 a 6 átomos de carbono, alquilsulfonilo con 1 a 6 átomos de carbono, alcoxi
- con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,
- cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono; halógenoalquib con 1 a 6 átomos de
- carbono, halógenoalquiltio con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilsulfinilo
- 10 con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de
- carbono, halógeno-alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4
- átomos de carbono, halógenocicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono con,
- respectivamente, 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo; formilo,
- formil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (alquilo con 1 a 3 átomos de
- 15 carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (alcoxi con 1 a 3
- átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono; halógeno-
- (alquilo con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de
- carbono, halógeno-(alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a
- 3 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 13 átomos de flúor, de
- cloro y/o de bromo;
- 20 (alquilo con 1 a 8 átomos de carbono)carbonilo, (alcoxi con 1 a 8 átomos de
- carbono)carbonilo, (alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4
- átomos de carbono)carbonilo, (cicloalquilo con 3 a 8 átomos de
- carbono)carbonilo; (halógenoalquilo con 1 a 6 átomos de carbono)carbonilo,
- (halógenoalcoxi con 1 a 6 átomos de carbono)carbonilo, (halógeno-alcoxi con 1 a
- 25 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)carbonilo,

74
74

-3-

(halógenocicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono)carbonilo con, respectivamente, 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo; o $-C(=O)C(=O)R^1$, $-CONR^2R^3$ o $-CH_2NR^4R^5$,

5 R^1 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono; halógenoalquib con 1 a 6 átomos de carbono, halógenoalcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, halógeno-alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenocicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono con, 10 respectivamente, 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo,

R^2 y R^3 significan, independientemente entre sí, respectivamente, hidrógeno alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono; halógenoalquilo con 1 a 8 átomos de carbono, halógeno-alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, 15 halógenocicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono, con, respectivamente, 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo,

R^2 y R^3 forman, además, junto con el átomo de nitrógeno, con el que están enlazados, un heterociclo saturado con 5 hasta 8 átomos en el anillo 20 substituido, en caso dado una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, pudiendo contener el heterociclo 1 o 2 heteroátomos más, no contiguos, de la serie formada por oxígeno, azufre o NR^6 ,

R^4 y R^5 significan, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo con 1 a 8 25 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono; halógenoalquilo

con 1 a 8 átomos de carbono, halógenocicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono, con, respectivamente, 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo,

- R^4 y R^5 forman, además, junto con el átomo de nitrógeno, con el que están enlazados, un heterociclo saturado, con 5 hasta 8 átomos en el anillo substituido, en caso dado una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, pudiendo contener el heterociclo 1 o 2 heteroátomos más, no contiguos, de la serie formada por oxígeno, azufre o NR^6 ,
- R^6 significa hidrógeno o alquilo con 1 a 6 átomos de carbono,
- 10 M significa un anillo de fenilo, de tiofeno, de piridina, de pirimidina, de piridazina o de pirazina monosustituidos, respectivamente, por R^7 o significa un anillo de tiazol substituido por R^{7A} ,
- R^7 significa hidrógeno, flúor, cloro, metilo, iso-propilo, metiltio o trifluormetilo,
- R^{7A} significa hidrógeno, metilo, metiltio o trifluormetilo,
- 15 Z significa Z^1 , Z^2 , Z^3 o Z^4 , donde
- Z^1 significa fenilo substituido en caso dado de una hasta cinco veces, de forma igual o de formas diferentes,
- Z^2 significa cicloalquilo o bicicloalquilo substituidos respectivamente, en caso dado, una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes,
- 20 Z^3 significa alquilo con 2 a 20 átomos de carbono insustituido o significa alquilo con 1 a 20 átomos de carbono substituido una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes por halógeno, por alquiltio, por alquilsulfinilo, por alquilsulfonilo, por alcoxi, por alquilamino, por dialquilamino, por halógenoalquiltio, por halógenoalquilsulfinilo, por halógenoalquilsulfonilo, por
- 25 halógenoalcoxi, por halógenoalquilamino, por halógeno-dialquilamino, por

-SiR⁸R⁹R¹⁰ y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte cicloalquilo, por su parte, en caso dado, una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes por halógeno y/o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

5 Z⁴ significa alqueno con 2 a 20 átomos de carbono o alquino con 2 a 20 átomos de carbono, substituidos respectivamente, en caso dado, una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes por halógeno, por alquiltio, por alquilsulfinilo, por alquilsulfonilo, por alcoxi, por alquilamino, por dialquilamino, por halógenoalquiltio, por halógenoalquilsulfinilo, por
10 halógenoalquilsulfonilo, por halógenoalcoxi, por halógenoalquilamino, por halógeno-dialquilamino, por -SiR⁸R⁹R¹⁰ y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte cicloalquilo, por su parte, en caso dado, una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes por halógeno y/o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

15 R⁸ y R⁹ significan, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alquiltio con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o halógenoalquilo con 1 a 6 átomos de carbono,

20 R¹⁰ significa hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alquiltio con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alqueno con 2 a 8 átomos de carbono, alquino con 2 a 8 átomos de carbono, halógenoalquilo con 1 a 6 átomos de carbono,
25 halógenoalqueno con 2 a 6 átomos de carbono, halógenoalquino con 2 a 6

-6-

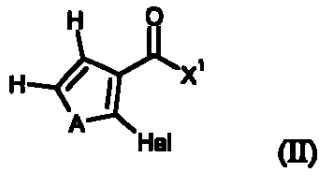
átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono o significa fenilo o fenilalquilo substituidos respectivamente, en caso dado,

o

M y Z significan conjuntamente 1H-2,3-dihidro-inden-4-ilo, 1,3-dihidro2-benzofuran-4-ilo o 1,3-dihidro2-benzotien-4-ilo substituidos respectivamente, en caso dado, de una a tres veces por metilo.

Además se ha encontrado que se obtienen las 2-halógenofuril/tienil-3-carboxamidas de la fórmula (I), si

a) se hacen reaccionar derivados de ácidos carboxílicos de la fórmula (II)

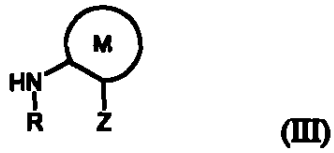


en la que

A y Hal tienen los significados anteriormente indicados y

X¹ significa halógeno o hidroxilo,

con derivados de anilina de la fórmula (III)



en la que

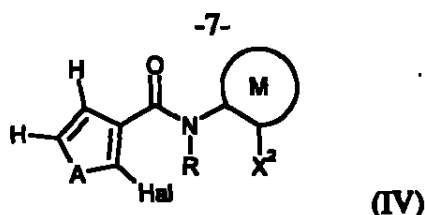
R, M, y Z tienen los significados anteriormente indicados,

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

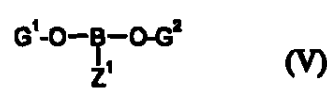
condensación, en caso dado en presencia de un aceptor de ácido y, en caso dado, en

20 presencia de un diluyente, o

b) se hacen reaccionar halógenocarboxamidas de la fórmula (IV)



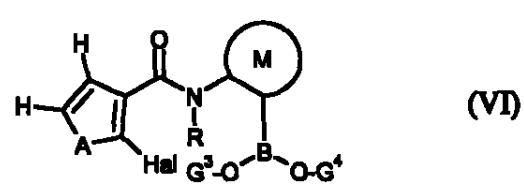
en la que
A, Hal, R y M tienen los significados anteriormente indicados,
X² significa bromo, yodo o trifluorometilsulfonato,
5 con derivados del ácido borónico de la fórmula (V)



en la que
Z¹ tiene los significados anteriormente indicados y
G¹ y G² significan, respectivamente, hidrógeno o conjuntamente significan
10 tetrametiletileno,

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

c) se hacen reaccionar derivados del ácido borónico de la fórmula (VI)



15 en la que
A, Hal, R y M tienen los significados anteriormente indicados,
G³ y G⁴ significan, respectivamente, hidrógeno o significan,
 conjuntamente, tetrametiletileno,
con derivados de fenilo de la fórmula (VII)



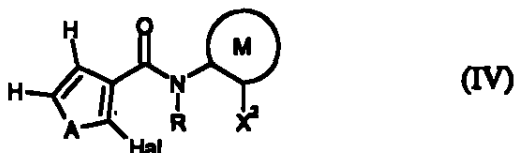
en la que

Z¹ tiene los significados anteriormente indicados y

X³ significa cloro, bromo, yodo o trifluorometilsulfonato,

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

d) se hacen reaccionar halógenocarboxamidas de la fórmula (IV)



en la que

A, Hal, R y M tienen los significados anteriormente indicados,

10 X² significa bromo, yodo o trifluorometilsulfonato,

con derivados de fenilo de la fórmula (VII)



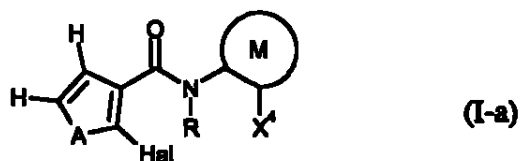
en la que

Z¹ tiene los significados anteriormente indicados y

15 X³ significa cloro, bromo, yodo o trifluorometilsulfonato,

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

e) se hidrogenan 2-halógenofuril/tienil-3-carboxamidas de la fórmula (I-a)



20

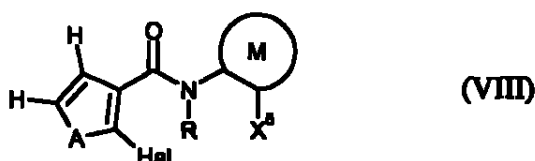
en la que

A, Hal, R y M tienen los significados anteriormente indicados,

5 X^4 significa alquenilo con 2 a 20 átomos de carbono o alquinilo con 2 a 20 átomos de carbono substituidos respectivamente, en caso dado, una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes por halógeno, por alquiltio, por alquilsulfinilo, por alquilsulfonilo, por alcoxi, por alquilamino, por dialquilamino, por halógenoalquiltio, por halógenoalquilsulfinilo, por halógenoalquilsulfonilo, por halógenoalcoxi, por halógenoalquilamino, por halógeno-dialquilamino, por $-SiR^8R^9R^{10}$ y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar
10 substituida la parte cicloalquilo, por su parte, en caso dado, por halógeno y/o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

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

f) se deshidratan hidroxialquilcarboxamidas de la fórmula (VIII)



15

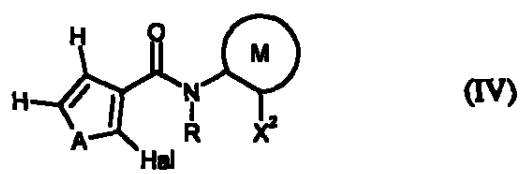
en la que

A, Hal, R y M tienen los significados anteriormente indicados,

20 X^5 significa hidroxialquilo con 2 a 20 átomos de carbono, substituido en caso dado adicionalmente una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes por halógeno, por alquiltio, por alquilsulfinilo, por alquilsulfonilo, por alcoxi, por alquilamino, por dialquilamino, por halógenoalquiltio, por halógenoalquilsulfinilo, por halógenoalquilsulfonilo, por halógenoalcoxi, por halógenoalquilamino,

por halógeno-dialquilamino, por $-\text{SiR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$ y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte cicloalquilo por su parte, en caso dado, por halógeno y/o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

5 en caso dado en presencia de un diluyente y en caso dado en presencia de un ácido, o
g) se hacen reaccionar halógenocarboxamidas de la fórmula (IV)



en la que

A, Hal, R y M tienen los significados anteriormente indicados,

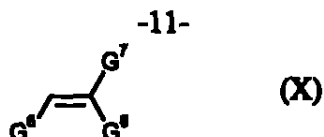
10 X^2 significa bromo, yodo o trifluormetilsulfonato,
con un alquino de la fórmula (IX)



en la que

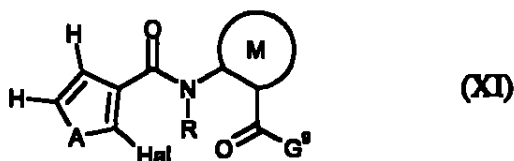
15 G^5 significa alquilo con 2 a 18 átomos de carbono substituido en caso dado una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes por halógeno, por alquiltio, por alquilsulfinilo, por alquilsulfonilo, por alcoxi, por alquilamino, por dialquilamino, por halógenoalquiltio, por halógenoalquilsulfinilo, por halógenoalquilsulfonilo, por halógenoalcoxi, por halógenoalquilamino, por halógeno-dialquilamino, por $-\text{SiR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$ y/o
20 por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte cicloalquilo, por su parte, en caso dado, por halógeno y/o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

o con un alqueno de la fórmula (X)



en la que

- 5 G^6 , G^7 y G^8 significan, independientemente entre sí, respectivamente hidrógeno o alquilo sustituido, en caso dado, una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno, por alquiltio, por alquilsulfinilo, por alquilsulfonilo, por alcoxi, por alquilamino, por dialquilamino, por halógenoalquiltio, por halógenoalquilsulfinilo, por halógenoalquilsulfonilo, por halógemalcoxi, por halógenoalquilamino, por halógem-dialquilamino, por $-\text{SiR}^9\text{R}^{10}$ y/o por cicloalquilo con 3 a
- 10 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte cicloalquilo, por su lado, en caso dado por halógeno y/o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y el número total de los átomos de carbono de la parte de la molécula de cadena abierta (sin los substituyentes) no sobrepasa el número 20,
- 15 en caso dado en presencia de un diluyente, en caso dado en presencia de un agente aceptor de ácido y en presencia de uno o varios catalizadores, o
- h) se hacen reaccionar cetonas de la fórmula (XI)



en la que

- 20 A, Hal, R y M tienen los significados anteriormente indicados,
- G^9 significa hidrógeno o alquilo con 1 a 18 átomos de carbono sustituido, en caso dado una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes,

-12-

por halógeno, por alquiltio, por alquilsulfinilo, por alquilsulfonilo, por
 alcoxi, por alquilamino, por dialquilamino, por halógenoalquiltio, por
 halógenoalquilsulfinilo, por halógenoalquilsulfonilo, por halógenoalcoxi,
 por halógenoalquilamino, por halógeno-dialquilamino, por $-\text{SiR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$ y/o
 por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar
 substituida la parte cicloalquilo, por su lado, en caso dado, por halógeno
 y/o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

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



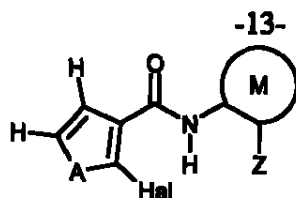
10 en la que

G^{10} significa alquilo con 1 a 18 átomos de carbono substituido en caso dado
 una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno,
 por alquiltio, por alquilsulfinilo, por alquilsulfonilo, por alcoxi, por
 alquilamino, por dialquilamino, por halógenoalquiltio, por
 halógenoalquilsulfinilo, por halógenoalquilsulfonilo, por halógenoalcoxi,
 por halógenoalquilamino, por halógeno-dialquilamino, por $-\text{SiR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$ y/o
 por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar
 substituida la parte cicloalquilo, por su lado, en caso dado, por halógeno
 y/o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

20 Px significa un agrupamiento $-\text{P}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \text{Cl}^-$, $-\text{P}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \text{Br}^-$,
 $-\text{P}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \text{I}^-$, $-\text{P}(=\text{O})(\text{OCH}_3)_3$ o $-\text{P}(=\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,

en caso dado en presencia de un diluyente, o

i) se hacen reaccionar 2-halógenofuril/tienil-3-carboxamidas de la fórmula (I-b)



(I-b)

en la que

A, Hal, R, M y Z tienen los significados anteriormente indicados,
con halógenuros de la fórmula (XIII)

5



(XIII)

en la que

R^a significa alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alquilsulfinilo con 1 a 6 átomos de carbono, alquilsulfonilo con 1 a 6 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono; halógenoalquilo con 1 a 6 átomos de carbono, halógenoalquiltio con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilsulfinilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógeno-alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenocicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono con, respectivamente, 1 a 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo; formilo, formil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (alquilo con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono; halógeno-(alquib con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, halógeno-(alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono con, respectivamente, 1 a 13 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo;

(alquilo con 1 a 8 átomos de carbono)carbonilo, (alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono)carbonilo, (alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)carbonilo, (cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono)carbonilo; (halógenoalquilo con 1 a 6 átomos de carbono)carbonilo, (halógenoalcoxi con 1 a 6 átomos de carbono)carbonilo, (halógeno-alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)carbonilo, (halógenocicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono)carbonilo con, respectivamente, 1 a 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo; o $-C(=O)C(=O)R^1$, $-CONR^2R^3$ o $-CH_2NR^4R^5$,

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

X^6 significa cloro, bromo o yodo,

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

Finalmente se ha encontrado que las nuevas 2-halógenofuril/tienil-3-carboxamidas de la fórmula (I) tienen propiedades microbidas muy buenas y que pueden emplearse para la lucha contra microorganismos indeseables tanto en el caso de la protección de las plantas como también en el caso de la protección de los materiales.

Sorprendentemente, las 2-halógenofuril/tienil-3-carboxamidas de la fórmula (I), según la invención, presentan propiedades fungidas sensiblemente mejores que las de los productos activos conocidos con anterioridad, similares desde el punto de vista de su constitución, con la misma dirección de actividad.

Los compuestos, según la invención, pueden presentarse, en caso dado, como mezclas de las diversas formas isómeras posibles, especialmente de estereoisómeros, tales como, por ejemplo, los isómeros E y Z, treo y eritro, así como los isómeros ópticos, en caso dado sin embargo también de tautómeros. Se reivindican tanto los isómeros E como

-15-

también los isómeros Z, así como, también los isómeros treo y eritro, así como los isómeros ópticos, mezclas arbitrarias de estos isómeros, así como las posibles formas tautómeras.

Las 2-halógenofuril/ienil-3-carboxamidas, según la invención, están definidas, en general, por medio de la fórmula (I). Las definiciones de los restos preferentes de las fórmulas precedentes y citadas a continuación, han sido dadas más adelante. Estas definiciones son válidas de manera equivalente para los productos finales de la fórmula (I) así como para todos los productos intermedios.

- A significa, preferentemente o (oxígeno).
- 10 A significa, además, preferentemente, S (azufre),
- Hal significa, preferentemente, flúor, cloro, bromo o yodo.
- Hal significa de forma especialmente preferente, cloro, bromo o yodo.
- Hal significa de forma muy especialmente preferente, yodo.
- R significa preferentemente hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono,
- 15 alquilsulfinilo con 1 a 4 átomos de carbono, alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono; halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquiltio con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilsulfinilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilsulfonilo
- 20 con 1 a 4 átomos de carbono, halógeno-alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, halógenocicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo; formilo, formil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (alquilo con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (alcoxi con
- 25 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono;

halógeno-(alquib con 1 a 3 átom os de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átom os de carbono, halógeno-(alcoxi con 1 a 3 átom os de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átom os de carbono con, respectivamente, 1 hasta 13 átom os de flúor, de cloro y/o de bromo;

- 5 (alquilo con 1 a 6 átom os de carbono)carbonilo, (alcoxi con 1 a 4 átom os de carbono)carbonilo, (alcoxi con 1 a 3 átom os de carbono-alquilo con 1 a 3 átom os de carbono)carbonilo, (cicloalquilo con 3 a 6 átom os de carbono)carbonilo; (halógenoalquilo con 1 a 4 átom os de carbono)carbonilo, (halógenoalcoxi con 1 a 4 átom os de carbono)carbonilo, (halógeno-alcoxi con 1 a 3 átom os de carbono-alquilo con 1 a 3 átom os de carbono)carbonilo, (halógenocicloalquilo con 3 a 6 átom os de carbono)carbonilo con, respectivamente, 1 hasta 9 átom os de flúor, de cloro y/o de bromo; o $-C(=O)C(=O)R^1$, $-CONR^2R^3$ o $-CH_2NR^4R^5$.

- R significa de forma especialmente preferente hidrógeno, metilo, etilo, n- o iso-propilo, n-, iso-, sec- o terc.-butilo, pentilo o hexilo, metilsulfinilo, etilsulfinilo, n- o iso-propilsulfinilo, n-, iso-, sec- o terc.-butilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, n- o iso-propilsulfonilo, n-, iso-, sec- o terc.-butilsulfonilo, metoximetilo, metoxietilo, etoximetilo, etoxietilo, ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, trifluormetilo, triclorometilo, trifluoretilo, difluormetiltio, difluorclorometiltio, trifluormetiltio, trifluormetilsulfinilo, trifluormetilsulfonilo, trifluormetoximetilo; formilo, $-CH_2-CHO$, $-(CH_2)_2-CHO$, $-CH_2-CO-CH_3$, $-CH_2-CO-CH_2CH_3$, $-CH_2-CO-CH(CH_3)_2$, $-(CH_2)_2-CO-CH_3$, $-(CH_2)_2-CO-CH_2CH_3$, $-(CH_2)_2-CO-CH(CH_3)_2$, $-CH_2-CO_2CH_3$, $-CH_2-CO_2CH_2CH_3$, $-CH_2-CO_2CH(CH_3)_2$, $-(CH_2)_2-CO_2CH_3$, $-(CH_2)_2-CO_2CH_2CH_3$, $-(CH_2)_2-CO_2CH(CH_3)_2$, $-CH_2-CO-CF_3$, $-CH_2-CO-CCl_3$, $-CH_2-CO-CH_2CF_3$, $-CH_2-CO-CH_2CCl_3$, $-(CH_2)_2-CO-CH_2CF_3$,

-17-

$-(CH_2)_2-CO-CH_2CCl_3$, $-CH_2-CO_2CH_2CF_3$, $-CH_2-CO_2CF_2CF_3$, $-CH_2-CO_2CH_2CCl_3$,
 $-CH_2-CO_2CCl_2CCH_3$, $-(CH_2)_2-CO_2CH_2CF_3$, $-(CH_2)_2-CO_2CF_2CF_3$,
 $-(CH_2)_2-CO_2CH_2CCl_3$, $-(CH_2)_2-CO_2CCl_2CCH_3$;

metilcarbonilo, etilcarbonilo, n-propilcarbonilo, iso-propilcarbonilo, terc.-
 5 butilcarbonilo, metoxycarbonilo, etoxycarbonilo, terc.-butoxycarbonilo,
 ciclopropilcarbonilo; trifluormetilcarbonilo, trifluormetoxycarbonilo o
 $-C(=O)C(=O)R^1$, $-CONR^2R^3$ o $-CH_2NR^4R^5$.

R significa de forma muy especialmente preferente hidrógeno, metilo, metoximetilo,
 formilo, $-CH_2-CHO$, $-(CH_2)_2-CHO$, $-CH_2-CO-CH_3$, $-CH_2-CO-CH_2CH_3$,
 10 $-CH_2-CO-CH(CH_3)_2$, $-C(=O)CHO$, $-C(=O)C(=O)CH_3$,
 $-C(=O)C(=O)CH_2OCH_3$, $-C(=O)CO_2CH_3$, $-C(=O)CO_2CH_2CH_3$.

R¹ significa preferentemente hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono,
 alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono-
 alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 6 átomos de
 15 carbono; halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalcoxi con 1 a
 4 átomos de carbono, halógeno-alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono-alquilo con
 1 a 3 átomos de carbono, halógenocicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono
 con, respectivamente, 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo.

R¹ significa de forma especialmente preferente hidrógeno, metilo, etilo, n- o iso-
 20 propilo, terc.-butilo, metoxi, etoxi, n- o iso-propoxi, terc.-butoxi,
 metoximetilo, ciclopropilo; trifluormetilo, trifluormetoxi.

R² y R³ significan, independientemente entre sí, preferentemente, hidrógeno,
 alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono-
 alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 6 átomos de
 25 carbono; halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógeno-alcoxi con 1 a

3 átomos de carbono-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, halógenocicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo.

5 R^2 y R^3 forman, además, junto con el átomo de nitrógeno, con el que están enlazados, preferentemente, un heterociclo saturado, con 5 o 6 átomos en el anillo substituido, en caso dado, de una hasta cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, pudiendo contener el heterociclo 1 o 2 heteroátomos más no contiguos, de la serie formada por oxígeno, azufre o NR^6 .

10 R^2 y R^3 significan, independientemente entre sí, de forma especialmente preferente, hidrógeno, metilo, etilo, n- o iso-propilo, n-, iso-, sec- o terc.-butilo, metoximetilo, metoxietilo, etoximetilo, etoxietilo, ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo; trifluórmétilo, triclorometilo, trifluoretilo, trifluórmétoximetilo.

15 R^2 y R^3 forman, además, junto con el átomo de nitrógeno, con el que están enlazados, de forma especialmente preferente, un heterociclo saturado, de la serie formada por morfolina, tiomorfolina o piperazina, substituido en caso dado, de una a cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes por flúor, por cloro, por bromo o por metilo, pudiendo estar substituida la piperazina
20 sobre el segundo átomo de nitrógeno por R^6 .

R^4 y R^5 significan, independientemente entre sí, preferentemente, hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono; halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenocicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, con, respectivamente, 1 hasta 9 átomos de
25 flúor, de cloro y/o de bromo.

R^4 y R^5 forman, además, junto con el átomo de nitrógeno, con el que están enlazados, preferentemente, un heterociclo saturado, con 5 o 6 átomos en el anillo, substituido en caso dado una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, pudiendo
5 contener el heterociclo 1 o 2 heteroátomos más, no contiguos, de la serie formada por oxígeno, azufre o NR^6 .

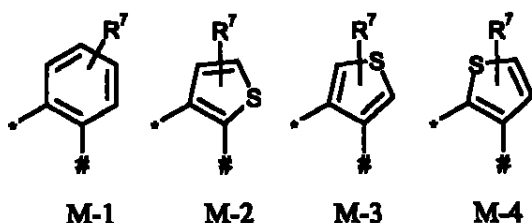
R^4 y R^5 significan, independientemente entre sí, de forma especialmente preferente, hidrógeno, metilo, etilo, n- o iso-propilo, n-, iso-, sec- o terc.-butilo, metoximetilo, metoxietilo, etoximetilo, etoxietilo, ciclopropilo,
10 ciclopentilo, ciclohexilo; trifluórmétilo, triclorometilo, trifluóretilo, trifluórmetoximetilo.

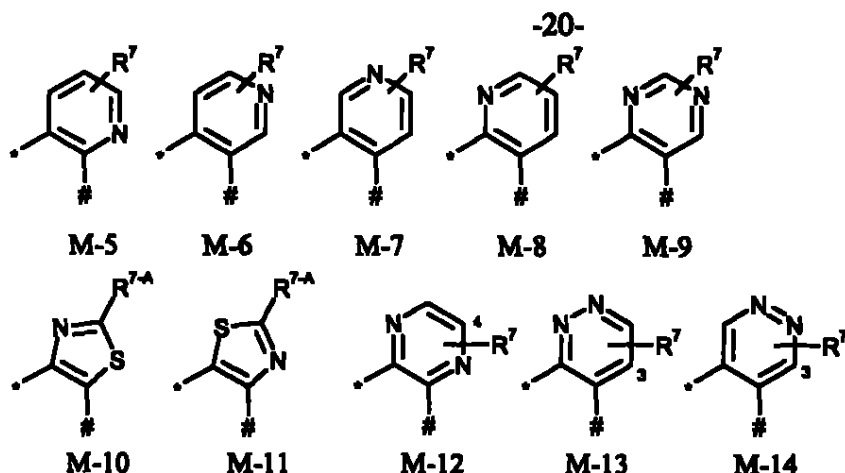
R^4 y R^5 forman, además, junto con el átomo de nitrógeno, con el que están enlazados, de forma especialmente preferente, un heterociclo saturado, substituido en caso dado de una a cuatro veces, de forma igual o de formas
15 diferentes por flúor, por cloro, por bromo o por metilo, de la serie formada por morfolina, tiomorfolina o piperazina, pudiendo estar substituida la piperazina sobre el segundo átomo de nitrógeno por R^6 .

R^6 significa, preferentemente, hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

R^6 significa, de forma especialmente preferente, hidrógeno, metilo, etilo, n- o iso-propilo, n-, iso-, sec- o terc.-butilo.
20

M significa, preferentemente, uno de los ciclos siguientes





estando enlazado el enlace marcado con „*” con la amida, estando enlazado el enlace marcado con „#” con el resto Z.

5 M significa, de forma especialmente preferente, un ciclo elegido entre M-1, M-2, M-3, M-4, M-5, M-6, M-9, M-10 y M-11.

M significa, además, de forma muy especialmente preferente, un ciclo elegido entre M-1, M-2, M-5, M-6, M-9, M-10 y M-11.

M significa de manera particularmente preferente el ciclo M-1.

10 M significa, además, de manera particularmente preferente el heterociclo M-2.

M significa, además, de manera particularmente preferente el heterociclo M-5.

M significa, además, de manera particularmente preferente el heterociclo M-6.

M significa, además, de manera particularmente preferente el heterociclo M-9.

M significa, además, de manera particularmente preferente el heterociclo M-10.

15 M significa, además, de manera particularmente preferente el heterociclo M-11.

R⁷ significa, preferentemente, hidrógeno.

R⁷ significa, en el caso en que M signifique M-1, además, preferentemente, flúor encontrándose el flúor, de forma especialmente preferente, en la posición 4, 5 o 6, de forma muy especialmente preferente, en la posición 4 o 6, en particular en la posición 4 [véase la fórmula (I) anterior].

-21-

- R⁷ significa, en el caso en que M signifique M-1, además preferentemente cloro, encontrándose el cloro de forma especialmente preferente en la posición 5 del resto de anilina [véase la fórmula (I) anterior].
- 5 R⁷ significa, en el caso en que M signifique M-1, además preferentemente metilo, encontrándose el metilo de forma especialmente preferente en la posición 3 del resto de anilina [véase la fórmula (I) anterior].
- 10 R⁷ significa, en el caso en que M signifique M-1, además preferentemente trifluórmétilo, encontrándose el trifluórmétilo de forma especialmente preferente en la posición 4 o en la posición 5 del resto de anilina [véase la fórmula (I) anterior].
- R⁷ significa, en el caso en que M signifique M-2, M-3 o M-4, además preferentemente cloro, encontrándose el cloro de forma especialmente preferente en la posición 5 (M-2, M-3) o en la posición 3 (M-4).
- 15 R⁷ significa, en el caso en que M signifique M-2, M-3 o M-4, además, preferentemente metilo, encontrándose el metilo de forma especialmente preferente en la posición 5 (M-2, M-3) o en la posición 3 (M-4).
- R⁷ significa, en el caso en que M signifique M-5, M-6, M-7 o M-8, además, preferentemente flúor, encontrándose el flúor de forma especialmente preferente en la posición 6 (M-5, M-6) o en la posición 3 (M-7, M-8).
- 20 R⁷ significa, en el caso en que M signifique M-5, M-6, M-7 o M-8, además, preferentemente cloro, encontrándose el cloro de forma especialmente preferente en la posición 6 (M-5, M-6) o en la posición 3 (M-7, M-8).
- 25 R⁷ significa en el caso en que M signifique M-5, M-6, M-7 o M-8, además, preferentemente metilo, encontrándose el metilo de forma especialmente preferente en la posición 4 (M-5) o en la posición 3 (M-6, M-7, M-8).

-22-

- R⁷ significa en el caso en que M signifique M-9, además, preferentemente metilo, encontrándose el metilo de forma especialmente preferente en la posición 3.
- R⁷ significa, en el caso en que M signifique M-9 además, preferentemente trifluórometilo, encontrándose el trifluórometilo de forma especialmente preferente en la posición 3.
- 5 R⁷ significa, en el caso en que M signifique M-12, además, preferentemente metilo, encontrándose el metilo de forma especialmente preferente en la posición 4.
- R⁷ significa, en el caso en que M signifique M-12, además, preferentemente trifluórometilo, encontrándose el trifluórometilo de forma especialmente preferente en la posición 4.
- 10 R⁷ significa, en el caso en que M signifique M-13, además, preferentemente metilo, encontrándose el metilo de forma especialmente preferente en la posición 3.
- 15 R⁷ significa, en el caso en que M signifique M-13, además, preferentemente trifluórometilo, encontrándose el trifluórometilo de forma especialmente preferente en la posición 3.
- R⁷ significa, en el caso en que M signifique M-14, además, preferentemente metilo, encontrándose el metilo de forma especialmente preferente en la posición 3.
- 20 R⁷ significa, en el caso en que M signifique M-14, además, preferentemente trifluórometilo, encontrándose el trifluórometilo de forma especialmente preferente en la posición 3.
- R^{7-A} significa preferentemente hidrógeno.
- 25 R^{7-A} significa, además, preferentemente metilo.

- R^{7-A} significa, además, preferentemente trifluórmethyl.
- Z preferentemente significa Z¹.
- Z¹ preferentemente significa fenilo substituido, en caso dado, de una hasta cinco veces, de forma igual o de formas diferentes, eligiéndose los substituyentes, respectivamente, de la lista W¹.
- 5 Z¹ de forma especialmente preferente significa un fenilo substituido, eligiéndose los substituyentes de la lista W¹.
- Z¹ de forma especialmente preferente significa fenilo substituido dos veces, de forma igual o de formas diferentes, eligiéndose los substituyentes de la lista W¹.
- 10 Z¹ también de forma especialmente preferente significa fenilo substituido tres veces, de forma igual o de formas diferentes, eligiéndose los substituyentes de la lista W¹.
- Z¹ de forma muy especialmente preferente significa un fenilo substituido en la posición 4, eligiéndose los substituyentes de la lista W¹.
- 15 Z¹ de forma muy especialmente preferente significa fenilo substituido dos veces, de forma igual o de formas diferentes en la posición 3,4, eligiéndose los substituyentes de la lista W¹.
- Z¹ de forma muy especialmente preferente significa fenilo substituido dos veces, de forma igual o de formas diferentes en la posición 2,3, eligiéndose los substituyentes de la lista W¹.
- 20 Z¹ de forma muy especialmente preferente significa fenilo substituido dos veces, de forma igual o de formas diferentes en la posición 2,4, eligiéndose los substituyentes de la lista W¹.
- 25 Z¹ de forma muy especialmente preferente significa fenilo substituido dos veces,

de forma igual o de formas diferentes en la posición 3,5, eligiéndose los sustituyentes de la lista W¹.

Z¹ de forma muy especialmente preferente significa fenilo substituido tres veces, de forma igual o de formas diferentes en la posición 2,4,6, eligiéndose los sustituyentes de la lista W¹.

5

W¹ significa halógeno, ciano, nitro, amino, hidroxilo, formilo, carboxi, carbamoilo, tiocarbamoilo;

10

alquilo, hidroxialquilo, oxoalquilo, alcoxi, alcoxialquilo, alquiltioalquilo, dialcoxialquilo, alquiltio, alquilsulfinilo o alquilsulfonilo respectivamente de cadena lineal o de cadena ramificada con, respectivamente, 1 hasta 8 átomos de carbono;

alquenilo o alqueniloxi respectivamente de cadena lineal o de cadena ramificada con, respectivamente, 2 hasta 6 átomos de carbono;

15

halógenoalquilo, halógenoalcoxi, halógenoalquiltio, halógenoalquilsulfinilo o halógenoalquilsulfonilo respectivamente de cadena lineal o de cadena ramificada con, respectivamente, 1 hasta 6 átomos de carbono y 1 hasta 13 átomos de halógenoiguales o diferentes;

20

halógenoalquenilo o halógenoalqueniloxi respectivamente de cadena lineal o de cadena ramificada con, respectivamente, 2 hasta 6 átomos de carbono y 1 hasta 11 átomos de halógenoiguales o diferentes;

alquilamino, dialquilamino, alquilcarbonilo, alquilcarboniloxi, alcóxicarbonilo, alquilaminocarbonilo, alquilaminocarbonilo, arilalquilaminocarbonilo, alquilaminocarboniloxi respectivamente de cadena lineal o de cadena ramificada con 1 hasta 6 átomos de carbono en las respectivas cadenas hidrocarbonadas,

25

alquenilcarbonilo o alquilcarbonilo, con 2 hasta 6 átomos de carbono in las

respectivas cadenas hidrocarbonadas;

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

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

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

10 Q^1 significa hidrógeno, hidroxilo o alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, halógenoalquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono y 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo o cicloalquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono y

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

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

20 W^1 significa preferentemente flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-,
25 i-, s- o t-butilo, metoxi, etoxi, n- o i-propoxi, trifluormetilo, trifluoretilo,

difluórmnetoxi, trifluórmnetoxi, difluórclorometoxi, trifluóretoxi, difluórmnetilendioxo o tetrafluóretilendioxo doblemente enlazados respectivamente,

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

5 Q^1 significa hidrógeno, metilo, etilo o trifluórmnetilo y

Q^2 significa hidroxio, metoxio, etoxio, propoxio o isopropoxio.

Z significa también preferentemente Z^1 .

10 Z^1 significa preferentemente cicloalquilo o bicicloalquilo con, respectivamente, 3 hasta 10 átomos de carbono substituidos respectivamente, en caso dado, de una hasta cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes por halógeno y/o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

15 Z^2 significa de forma especialmente preferente ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoñilo, biciclo[2.2.1]heptilo o biciclo[2.2.2]octilo substituidos respectivamente, en caso dado, de una hasta cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes por cloro y/o por metilo.

Z^3 significa de forma muy especialmente preferente ciclopropilo substituido por cloro y por metilo.

Z significa también preferentemente Z^3 .

20 Z^3 significa preferentemente alquilo con 2 a 20 átomos de carbono insubstituido o significa alquilo con 1 a 20 átomos de carbono substituido una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes por flúor, cloro, bromo, yodo, por alquiltio con 1 a 6 átomos de carbono, por alquilsulfinilo con 1 a 6 átomos de carbono, por alquilsulfonilo con 1 a 6 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, por alquilamino con 1 a 6 átomos de carbono, por di(alquilo con 1 a 6 átomos de carbono)amino, por halógenoalquiltio con 1 a 6

25

-27-

- átomos de carbono, por halógenoalquilsulfinilo con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenoalquilsulfonilo con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenoalcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenoalquilamino con 1 a 6 átomos de carbono, por halógeno-di(alquilo con 1 a 6 átomos de carbono)amino, por
- 5 $-\text{SiR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$ y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte cicloalquilo, por su parte, en caso dado de una hasta cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes por flúor, por cloro, por bromo, por yodo, por alquilo con 4 a 6 átomos de carbono y/o por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono.
- 10 Z^3 significa de forma especialmente preferente alquilo con 2 a 20 átomos de carbono insustituido.
- Z^3 significa también de forma especialmente preferente alquilo con 1 a 20 átomos de carbono substituido por flúor, por cloro, por bromo, por yodo, por alquiltio con 1 a 6 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
- 15 carbono, por alquilamino con 1 a 4 átomos de carbono, por di(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)amino, por halógenoalquiltio con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilsulfinilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilamino con 1 a 4 átomos de carbono, por halógeno-di(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)amino con, respectivamente, 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo, por $-\text{SiR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$, por ciclopropilo, por diclorociclopropilo, por ciclobutilo, por ciclopentilo o por ciclohexilo; de forma muy especialmente preferente significa
- 20 alquilo con 1 a 20 átomos de carbono substituido flúor, por cloro, por metiltio,
- 25

-28-

- por etiltio, por n- o iso-propiltio, por n-, iso-, sec-, terc.-butiltio, por pentiltio, por hexiltio, por metilsulfonilo, por etilsulfonilo, por n- o iso-propilsulfonilo, por n-, iso-, sec-, terc.-butilsulfonilo, por metoxi, por etoxi, por n- o iso-propoxi, por n-, iso-, sec-, terc.-butoxi, por metilamino, por etilamino, por n- o iso-propilamino,
- 5 por n-, iso-, sec-, terc.-butilamino, por dimetilamino, por diisopropilamino, por trifluormetiltio, por trifluormetoxi, por $-\text{SiR}^a\text{R}^b\text{R}^{10}$, por ciclopropilo, por diclorociclopropilo, por ciclobutilo, por ciclopentilo o por ciclohexilo.
- Z significa también preferentemente Z^4 .
- Z^4 significa preferentemente alquenilo con 2 a 20 átomos de carbono o alquinilo
- 10 con 2 a 20 átomos de carbono substituidos respectivamente, en caso dado, una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes por flúor, por cloro, por bromo, por yodo, por alquiltio con 1 a 6 átomos de carbono, por alquilsulfinilo con 1 a 6 átomos de carbono, por alquilsulfonilo con 1 a 6 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, por alquilamino con 1 a 6
- 15 átomos de carbono, por di(alquilo con 1 a 6 átomos de carbono)amino, por halógenoalquiltio con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenoalquilsulfinilo con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenoalquilsulfonilo con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenmalcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenoalquilamino con 1 a 6 átomos de carbono, por halógeno-d(alquilo con
- 20 1 a 6 átomos de carbono)amino, por $-\text{SiR}^a\text{R}^b\text{R}^{10}$ y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte cicloalquilo, por su parte, en caso dado de una hasta cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes por flúor, por cloro, por bromo, por yodo, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y/o por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono.
- 25 Z^4 significa de forma especialmente preferente alquenilo con 2 a 20 átomos de

carbono o alquínilo con 2 a 20 á tomos de carbono substituidos respectivamente, en caso dado, por flúor, por cloro, por bromo, por yodo, por alquiltio con 1 a 6 á tomos de carbono, por alquilsulfinilo con 1 a 4 á tomos de carbono, por alquilsulfonilo con 1 a 4 á tomos de carbono, por alcoxí con 1 a 4 á tomos de carbono, por alquilamino con 1 a 4 á tomos de carbono, por di(alquilo con 1 a 4 á tomos de carbono)amino, por halógenoalquiltio con 1 a 4 á tomos de carbono, por halógenoalquilsulfinilo con 1 a 4 á tomos de carbono, por halógenoalquilsulfonilo con 1 a 4 á tomos de carbono, por halógenoalcoxí con 1 a 4 á tomos de carbono, por halógenoalquilamino con 1 a 4 á tomos de carbono, por halógeno-di(alquilo con 1 a 4 á tomos de carbono)amino con respectivamente 1 hasta 9 á tomos de flúor, de cloro y/o de bromo, por $-SiR^8R^9R^{10}$, por ciclopropilo, por diclorociclopropilo, por ciclobutilo, por ciclopentilo o por ciclohexilo.

Z⁴ significa de forma muy especialmente preferente alquénilo con 2 a 20 á tomos de carbono o alquínilo con 2 a 20 á tomos de carbono.

15 R⁸ y R⁹ significan, independientemente entre sí preferentemente alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alcoxí con 1 a 6 átomos de carbono, alcoxí con 1 a 3 átomos de carbono-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono o alquiltio con 1 a 3 átomos de carbono-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono.

20 R⁸ y R⁹ significan, independientemente entre sí, de manera especialmente preferente metilo, etilo, metoxi, etoxi, metoximetilo, etoximetilo, metoxietilo, etoxietilo, metiltiométilo, etiltiométilo, metiltioetilo o etiltioetilo.

R⁸ y R⁹ significan, independientemente entre sí, de manera muy especialmente preferente metilo, metoxi, metoximetilo o metiltiométilo.

25 R⁸ y R⁹ significan de manera particularmente preferente, respectivamente, metilo.

-30-

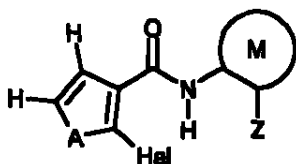
- R¹⁰** significa preferentemente alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, alquiltio con 1 a 3 átomos de carbono-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, fenilo o bencilo.
- R¹⁰** significa de forma especialmente preferente metilo, etilo, n- o iso-propilo, n-, sec-, iso- o terc.-butilo, metoxi, etoxi, n- o iso-propoxi, n-, sec-, iso- o terc.-butoxi, metoximetilo, etoximetilo, metoxietilo, etoxietilo, metiltiométilo, etiltiométilo, metiltioetilo, etiltioetilo, ciclopropilo, fenilo o bencilo.
- 10 R¹⁰** significa de forma muy especialmente preferente metilo, etilo, n- o iso-propilo, iso- o terc.-butilo, metoxi, iso-propoxi, iso- o terc.-butoxi, metoximetilo, metiltiométilo o fenilo.
- R¹⁰** significa de manera particularmente preferente metilo, etilo, n- o iso-propilo, iso- o terc.-butilo, metoxi, iso-propoxi, iso- o terc.-butoxi.
- 15 R¹⁰** -significa, señaladamente, metilo.
- M y Z** significan también preferentemente de manera conjunta 1,1,3-trimetil-1H-2,3-dihidro-inden-4-ilo, 1,3-dimetil-1H-2,3-dihidro-inden-4-ilo, 1,1,3-trimetil-1,3-dihidro-2-benzofuran-4-ilo, 1,3-dimetil-1,3-dihidro-2-benzofuran-4-ilo, 1,1,3-trimetil-1,3-dihidro-2-benzotien-4-ilo o 1,3-dimetil-1,3-dihidro-2-benzotien-4-ilo.
- 20 M y Z** significan también de forma especialmente preferente conjuntamente 1,1,3-trimetil-1H-2,3-dihidro-inden-4-ilo.
- Son preferentes aquellos compuestos de la fórmula (I), en la que todos los restos tienen, respectivamente, los significados indicados anteriormente de manera
- 25 preferente.**

-31-

Son especialmente preferentes aquellos compuestos de la fórmula (I), en la que todos los restos tienen, respectivamente, los significados indicados anteriormente de manera especialmente preferente.

Preferentemente y, respectivamente, como cantidad parcial de los compuestos anteriormente citados de la fórmula (I) deben entenderse los grupos siguientes de las nuevas carboxamidas:

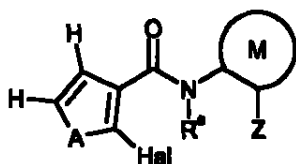
Grupo 1: 2-halógenofuril/tienil-3-carboxamidas de la fórmula (I-b)



(I-b)

en la que A, Hal, R, M y Z tienen los significados anteriormente indicados.

Grupo 2: 2-halógenofuril/tienil-3-carboxamidas de la fórmula (I-c)



(I-c)

en la que A, Hal, R^a, M y Z tienen los significados anteriormente indicados.

R^a significa preferentemente alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alquilsulfinilo con 1 a 4 átomos de carbono, alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono; halógenoalquib con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquiltio con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilsulfinilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógeno-alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, halógenocicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo; formilo,

-32-

formil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (alquilo con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono; halógeno-(alquilo con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, halógeno-(alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 13 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo;

(alquilo con 1 a 6 átomos de carbono)carbonilo, (alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono)carbonilo, (alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono)carbonilo, (cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono)carbonilo; (halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono)carbonilo, (halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono)carbonilo, (halógeno-alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono)carbonilo, (halógenocicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono)carbonilo con, respectivamente, 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo; o $-C(=O)C(=O)R^1$, $-CONR^2R^3$ o $-CH_2NR^4R^5$.

R^a significa de forma especialmente preferente metilo, etilo, n- o iso-propilo, n-, iso-, sec- o terc.-butilo, pentilo o hexilo, metilsulfinilo, etilsulfinilo, n- o isopropilsulfinilo, n-, iso-, sec- o terc.-butilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, n- o isopropilsulfonilo, n-, iso-, sec- o terc.-butilsulfonilo, metoximetilo, metoxietilo, etoximetilo, etoxietilo, ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, trifluórometilo, triclorometilo, trifluóretilo, difluórometiltio, difluorclorometiltio, trifluórometiltio, trifluórometilsulfinilo, trifluórometilsulfonilo, trifluórometoximetilo; formilo, $-CH_2-CHO$, $-(CH_2)_2-CHO$, $-CH_2-CO-CH_3$, $-CH_2-CO-CH_2CH_3$, $-CH_2-CO-CH(CH_3)_2$, $-(CH_2)_2-CO-CH_3$, $-(CH_2)_2-CO-CH_2CH_3$,

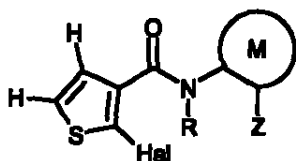
-33-

$-(CH_2)_2-CO-CH(CH_3)_2$, $-CH_2-CO_2CH_3$, $-CH_2-CO_2CH_2CH_3$, $-CH_2-CO_2CH(CH_3)_2$,
 $-(CH_2)_2-CO_2CH_3$, $-(CH_2)_2-CO_2CH_2CH_3$, $-(CH_2)_2-CO_2CH(CH_3)_2$, $-CH_2-CO-CF_3$,
 $-CH_2-CO-CCl_3$, $-CH_2-CO-CH_2CF_3$, $-CH_2-CO-CH_2CCl_3$, $-(CH_2)_2-CO-CH_2CF_3$,
 $-(CH_2)_2-CO-CH_2CCl_3$, $-CH_2-CO_2CH_2CF_3$, $-CH_2-CO_2CF_2CF_3$, $-CH_2-CO_2CH_2CCl_3$,
5 $-CH_2-CO_2CCl_2CCH_3$, $-(CH_2)_2-CO_2CH_2CF_3$, $-(CH_2)_2-CO_2CF_2CF_3$,
 $-(CH_2)_2-CO_2CH_2CCl_3$, $-(CH_2)_2-CO_2CCl_2CCH_3$;

metilcarbonilo, etilcarbonilo, n-propilcarbonilo, iso-propilcarbonilo, terc.-
butilcarbonilo, metoxycarbonilo, etoxycarbonilo, terc.-butoxycarbonilo,
ciclopropilcarbonilo; trifluormetilcarbonilo, trifluormetoxycarbonilo o
10 $-C(=O)C(=O)R^1$, $-CONR^2R^3$ o $-CH_2NR^4R^5$.

R^1 significa de forma muy especialmente preferente metilo, metoximetilo, formilo,
 $-CH_2-CHO$, $-(CH_2)_2-CHO$, $-CH_2-CO-CH_3$, $-CH_2-CO-CH_2CH_3$,
 $-CH_2-CO-CH(CH_3)_2$, $-C(=O)CHO$, $-C(=O)C(=O)CH_3$,
 $-C(=O)C(=O)CH_2OCH_3$, $-C(=O)CO_2CH_3$, $-C(=O)CO_2CH_2CH_3$.

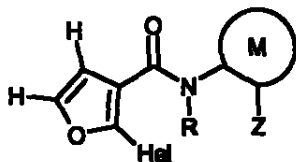
15 Grupo 3: 2-halógenofuril/tienil-3-carboxamidas de la fórmula (I-d)



(I-d)

en la que Hal, R, M y Z tienen los significados anteriormente indicados.

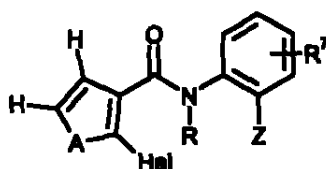
Grupo 4: 2-halógenofuril/tienil-3-carboxamidas de la fórmula (I-e)



(I-e)

20 en la que Hal, R, M y Z tienen los significados anteriormente indicados.

Grupo 5: 2-halógenofuril/tienil-3-carboxamidas de la fórmula (I-f)



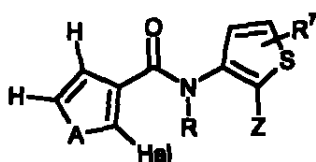
(I-f)

en la que A, Hal, R, R⁷ y A tienen los significados anteriormente indicados.

Son preferentes los compuestos de la fórmula (I-f), en la que A significa S (azufre).

- 5 Son preferentes, además, los compuestos de la fórmula (I-f), en la que A significa O (oxígeno).

Grupo 6: 2-halógenofuril/tienil-3-carboxamidas de la fórmula (I-g)



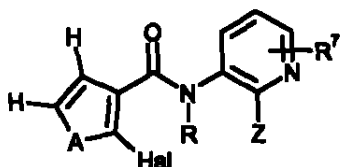
(I-g)

en la que A, Hal, R, R⁷ y Z tienen los significados anteriormente indicados.

- 10 Son preferentes los compuestos de la fórmula (I-g), en la que A significa S (azufre).

Son preferentes, además, los compuestos de la fórmula (I-g), en la que A significa O (oxígeno).

Grupo 7: 2-halógenofuril/tienil-3-carboxamidas de la fórmula (I-h)



(I-h)

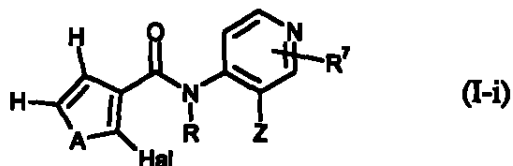
15

en la que A, Hal, R, R⁷ y Z tienen los significados anteriormente indicados.

Son preferentes los compuestos de la fórmula (I-h), en la que A significa S (azufre).

Son preferentes, además, los compuestos de la fórmula (I-h), en la que A significa O (oxígeno).

Grupo 8: 2-halógenofuri/tienil-3-carboxamidas de la fórmula (I-i)

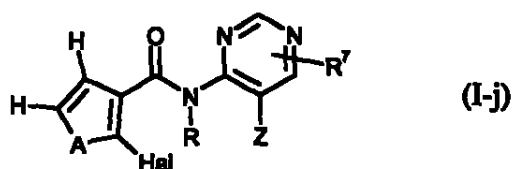


5 en la que A, Hal, R, R⁷ y Z tienen los significados anteriormente indicados.

Son preferentes los compuestos de la fórmula (I-i), en la que A significa S (azufre).

Son preferentes, además, los compuestos de la fórmula (I-i), en la que A significa O (oxígeno).

10 Grupo 9: 2-halógenofuri/tienil-3-carboxamidas de la fórmula (I-j)

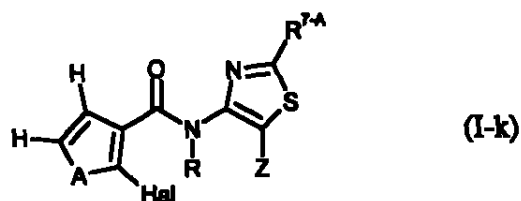


en la que A, Hal, R, R⁷ y Z tienen los significados anteriormente indicados.

Son preferentes los compuestos de la fórmula (I-j), en la que A significa S (azufre).

15 Son preferentes, además, los compuestos de la fórmula (I-j), en la que A significa O (oxígeno).

Grupo 10: 2-halógenofuri/tienil-3-carboxamidas de la fórmula (I-k)

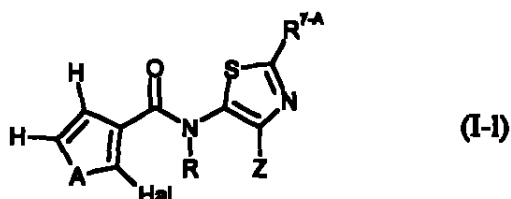


en la que A, Hal, R, R' y Z tienen los significados anteriormente indicados.

Son preferentes los compuestos de la fórmula (I-k), en la que A significa S (azufre).

5 Son preferentes, además, los compuestos de la fórmula (I-k), en la que A significa O (oxígeno).

Grupo 11: 2-halógenofuril/tienil-3-carboxamidas de la fórmula (I-l)

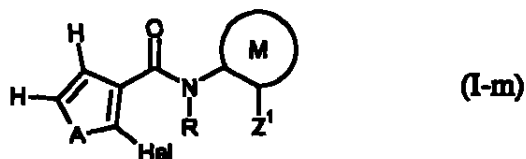


en la que A, Hal, R, R' y Z tienen los significados anteriormente indicados.

Son preferentes los compuestos de la fórmula (I-l), en la que A significa S (azufre).

10 Son preferentes, además los compuestos de la fórmula (I-l), en la que A significa O (oxígeno).

Grupo 12: 2-halógenofuril/tienil-3-carboxamidas de la fórmula (I-m)



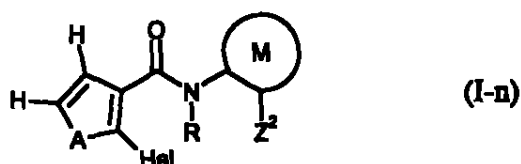
en la que A, Hal, R, M y Z' tienen los significados anteriormente indicados.

15 Son preferentes los compuestos de la fórmula (I-m), en la que A significa S (azufre).

Son preferentes, además, los compuestos de la fórmula (I-m), en la que A significa O (oxígeno).

Grupo 13: 2-halógenofuril/tienil-3-carboxamidas de la fórmula (I-n)

-37-

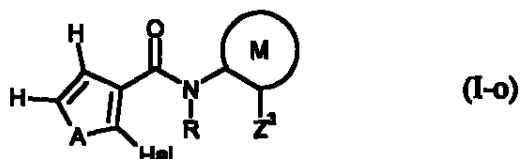


en la que A, Hal, R, M y Z² tienen los significados anteriormente indicados.

Son preferentes los compuestos de la fórmula (I-n), en la que A significa S (azufre).

5 Son preferentes, además, los compuestos de la fórmula (I-n), en la que A significa O (oxígeno).

Grupo 14: 2-halógenofuril/tienil-3-carboxamidas de la fórmula (I-o)

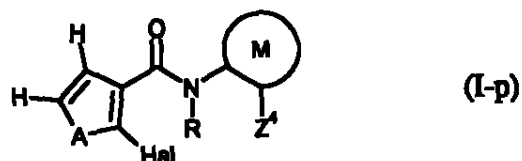


en la que A, Hal, R, M y Z³ tienen los significados anteriormente indicados.

Son preferentes los compuestos de la fórmula (I-o), en la que A significa S (azufre).

10 Son preferentes, además, los compuestos de la fórmula (I-o), en la que A significa O (oxígeno).

Grupo 15: 2-halógenofuril/tienil-3-carboxamidas de la fórmula (I-p)

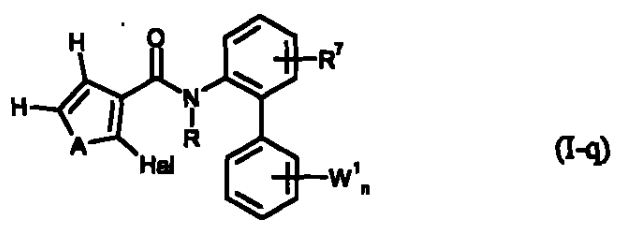


en la que A, Hal, R, M y Z⁴ tienen los significados anteriormente indicados.

15 Son preferentes los compuestos de la fórmula (I-p), en la que A significa S (azufre).

Son preferentes, además, los compuestos de la fórmula (I-p), en la que A significa O (oxígeno).

Grupo 16: 2-halógenofuril/tienil-3-carboxamidas de la fórmula (I-q)

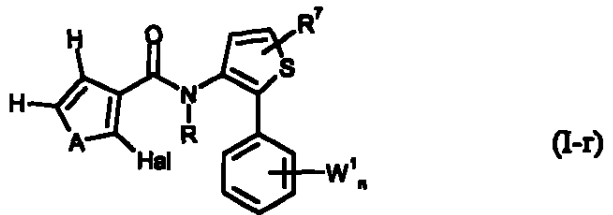


en la que A, Hal, R, R' y W' tienen los significados anteriormente indicados y n significa 0, 1, 2, 3, 4 o 5, pudiendo ser iguales o diferentes los substituyentes W', cuando n signifique 2, 3, 4 o 5 .

5 Son preferentes los compuestos de la fórmula (I-q), en la que A significa S (azufre).

Son preferentes, además, los compuestos de la fórmula (I-q), en la que A significa O (oxígeno).

Grupo 17: 2-halógenofuril/tienil-3-carboxamidas de la fórmula (I-r)



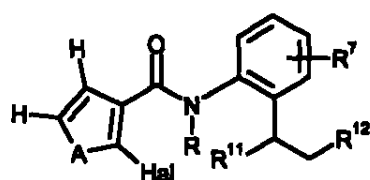
10 en la que A, Hal, R, R' y W' tienen los significados anteriormente indicados y n significa 0, 1, 2, 3, 4 o 5, pudiendo ser iguales o diferentes los substituyentes W', cuando n signifique 2, 3, 4 o 5 .

15 Son preferentes los compuestos de la fórmula (I-r), en la que A significa S (azufre).

Son preferentes, además, los compuestos de la fórmula (I-r), en la que A significa O (oxígeno).

Grupo 18: 2-halógenofuril/tienil-3-carboxamidas de la fórmula (I-s)

-39-



(I-s)

en la que

A, Hal, R y R⁷ tienen los significados anteriormente indicados,

R¹¹ significa hidrógeno o metilo,

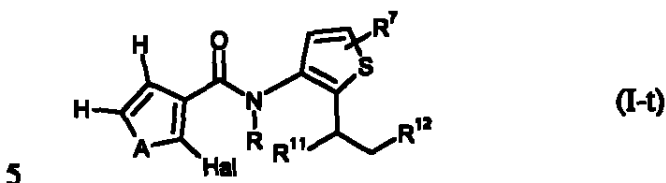
- 5 R¹² significa -SiR⁸R⁹R¹⁰, teniendo R⁸, R⁹ y R¹⁰ los significados anteriormente indicados, o significa -CR¹³R¹⁴R¹⁵, donde R¹³ significa flúor, cloro, bromo, yodo, alquiltio con 1 a 4 átomos de carbono, alquilsulfinilo con 1 a 4 átomos de carbono, alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, alquilamino con 1 a 4 átomos de carbono, di(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)amino, halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquiltio con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilsulfinilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilamino con 1 a 4 átomos de carbono o halógeno-di(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)amino, y R¹⁴ y R¹⁵ significan,
- 10 independientemente entre sí hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo, alquiltio con 1 a 4 átomos de carbono, alquilsulfinilo con 1 a 4 átomos de carbono, alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, alquilamino con 1 a 4 átomos de carbono, di(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)amino, halógenoalquiltio con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilsulfinilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilamino con 1 a 4 átomos de carbono o halógeno-di(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)amino .
- 20

Son preferentes los compuestos de la fórmula (I-s), en la que A significa S

(azufre).

Son preferentes, además, los compuestos de la fórmula (I-s), en la que A significa O (oxígeno).

Grupo 19: 2-halógenofuril/tienil-3-carboxamidas de la fórmula (I-t)



en la que

A, Hal, R y R⁷ tienen los significados anteriormente indicados,

R¹¹ significa hidrógeno o metilo,

10 R¹² significa -SiR⁸R⁹R¹⁰, teniendo R⁸, R⁹ y R¹⁰ los significados anteriormente indicados, o significa -CR¹³R¹⁴R¹⁵, donde R¹³ significa flúor, cloro, bromo, yodo, alquiltio con 1 a 4 átomos de carbono, alquilsulfinilo con 1 a 4 átomos de carbono, alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, alquilamino con 1 a 4 átomos de carbono, di(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)amino, halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

15 halógenoalquiltio con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilsulfinilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilamino con 1 a 4 átomos de carbono o halógeno-di(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)amino, y R¹⁴ y R¹⁵ significan, independientemente entre sí hidrógeno, flúor, cloro,

20 bromo, yodo, alquiltio con 1 a 4 átomos de carbono, alquilsulfinilo con 1 a 4 átomos de carbono, alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, alquilamino con 1 a 4 átomos de carbono, di(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)amino, halógenoalquiltio con 1 a 4 átomos de carbono,

-41-

halógenoalquilsulfinilo, halógenoalquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilamino con 1 a 4 átomos de carbono o halógeno-di(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)amino .

5 Son preferentes los compuestos de la fórmula (I-t), en la que A significa S (azufre).

Son preferentes, además, los compuestos de la fórmula (I-t), en la que A significa O (oxígeno).

Debe reseñarse los compuestos de la fórmula (I) (e igualmente de los grupos 1 hasta 19), en la que R significa hidrógeno.

10 Debe reseñarse los compuestos de la fórmula (I) (e igualmente de los grupos 1 hasta 19), en la que R significa formilo.

Debe reseñarse los compuestos de la fórmula (I) (e igualmente de los grupos 1 hasta 19), en la que R¹ significa -C(=O)C(=O)R¹, teniendo R¹ los significados anteriormente indicados.

15 Los restos hidrocarbonados saturados o insaturados tales como alquilo o alquenilo pueden ser, incluso en combinación con heteroátomos, tal como por ejemplo en alcoxi, respectivamente de cadena lineal o de cadena ramificada en tanto en cuanto sea posible.

La definición de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono abarca el intervalo más
20 amplio aquí definido para un resto alquilo. En particular esta definición abarca los significados de metilo, etilo, n-, iso-propilo, n-, iso-, sec-, terc.-butilo, así como respectivamente todos los pentilos, hexilos, heptilos, octilos, nonilos, decilos, undecilos, dodecilos, tridecilos, tetradecilos, pentadecilos, hexadecilos, heptadecilos, octadecilos, nonadecilos y eicosilos isómeros. Un intervalo preferente es alquilo con 2
25 a 12 átomos de carbono tal como etilo y propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo,

octilo, nonilo, decilo, undecilo y dodecilo de cadena lineal o de cadena ramificada, especialmente alquilo con 3 a 10 átomos de carbono de cadena lineal o de cadena ramificada tal como propilo, 1-metiletilo, butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetiletilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 5 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 1,1-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1-etil-3-metilpropilo, n-heptilo, 1-metilhexilo, 1-etilpentilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, octilo, 1-metilheptilo, 10 2-metilheptilo, 1-etilhexilo, 2-etilhexilo, 1-propilpentilo, 2-propilpentilo, nonilo, 1-metiloctilo, 2-metiloctilo, 1-etilheptilo, 2-etilheptilo, 1-propilhexilo, 2-propilhexilo, decilo, 1-metilnonilo, 2-metilnonilo, 1-etiloctilo, 2-etiloctilo, 1-propilheptilo y 2-propilheptilo, especialmente propilo, 1-metiletilo, butilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,1-dimetiletilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, pentilo, 1-15 metilbutilo, 1-etilpropilo, hexilo, 3-metilpentilo, heptilo, 1-metilhexilo, 1-etil-3-metilbutilo, 1-metilheptilo, 1,2-dimetilhexilo, 1,3-dimetiloctilo, 4-metiloctilo, 1,2,2,3-tetrametilbutilo, 1,3,3-trimetilbutilo, 1,2,3-trimetilbutilo, 1,3-dimetilpentilo, 1,3-dimetilhexilo, 5-metil-3-hexilo, 2-metil-4-heptilo, 2,6-dimetil-4-heptilo y 1-metil-2-ciclopropiletilo.

20 Alquilo, substituido por halógeno, significa, por ejemplo, clorometilo, diclorometilo, triclorometilo, flúormetilo, diflúormetilo, triflúormetilo, cloroflúormetilo, dicloroflúormetilo, clorodiflúormetilo, 1-flúoretilo, 2-flúoretilo, 2,2-diflúoretilo, 2,2,2-triflúoretilo, 2-cloro-2-flúoretilo, 2-cloro-2,2-diflúoretilo, 2,2-dicloro-2-flúoretilo, 2,2,2-tricloroetilo, pentaflúoretilo, 3-cloro-1-metilbutilo, 2-cloro-25 1-metilbutilo, 1-clorobutilo, 3,3-dicloro-1-metilbutilo, 3-cloro-1-metilbutilo, 1-metil-3-

trifluórmetilbutilo, 3-metil-1-trifluórmetilbutilo.

El sustituyente $-\text{SiR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$ significa, preferentemente, los restos siguientes: SiMe_3 , SiMe_2Et , $\text{SiMe}_2\text{CHMe}_2$, $\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CHMe}_2$, $\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3$, $\text{SiMe}_2\text{OCHMe}_2$, $\text{SiMe}_2\text{OCH}_2\text{CHMe}_2$, SiMe_2OMe , $\text{SiMe}_2\text{CMe}_3$, $\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}$.

- 5 La definición de alquenilo con 2 a 20 átomos de carbono abarca el intervalo más amplio aquí definido por un resto alquenilo. En particular esta definición abarca los significados de etenilo, n-, iso-propenilo, n-, iso-, sec-, terc.-butenilo, así como, respectivamente todos los pentenilos, hexenilos, heptenilos, octenilos, nonenilos, decenilos, undecenilos, dodecenilos, tridecenilos, tetradecenilos, pentadecenilos, 10 hexadecenilos, heptadecenilos, octadecenilos, nonadecenilos y eicosenilos isómeros, 1-metil-1-propenilo, 1-etil-1-butenilo, 2,4-dimetil-1-pentenilo, 2,4-dimetil-2-pentenilo.

- La definición de alquinilo con 2 a 20 átomos de carbono abarca el intervalo más amplio aquí definido para un resto alquino. En particular esta definición abarca los significados de etinilo, n-, iso-propinilo, n-, iso-, sec-, terc.-butinilo, así como 15 respectivamente todos los pentinilos, hexinilos, heptinilos, octinilos, noninilos, decinilos, undecinilos, dodecinilos, tridecinilos, tetradecinilos, pentadecinilos, hexadecinilos, heptadecinilos, octadecinilos, nonadecinilos y eicosinilos isómeros.

- Los restos substituidos en caso dado pueden estar mono o polisubstituidos, pudiendo ser iguales o diferentes los substituyentes en el caso de polisubstituciones. De 20 este modo, la definición dialquilamino abarca, también, un grupo amino substituido de manera asimétrica por alquilo tal como por ejemplo metil-etilamino.

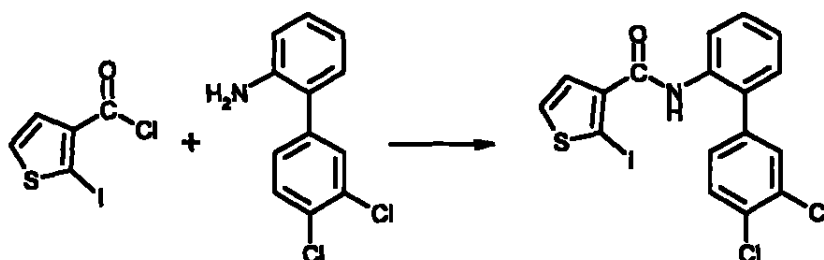
- Los restos substituidos por halógeno, tal como por ejemplo halógenoalquilo, están 25 mono o polihalogenados. En el caso de varias halogenaciones, los átomos de halógeno pueden ser iguales o diferentes. En éste caso halógeno significa flúor, cloro, bromo y yodo, especialmente significa flúor, cloro y bromo.

Las definiciones de los restos o bien las explicaciones indicadas anteriormente de manera general o indicadas en los intervalos preferentes pueden combinarse arbitrariamente entre los intervalos correspondientes y los intervalos preferentes. Éstas son válidas para los productos finales así como, de manera correspondiente, para los productos de partida y para los productos intermedios. Especialmente los compuestos citados en los grupos 1 hasta 18 pueden combinarse tanto con los significados generales así como también con los significados preferentes, especialmente preferentes, etc., siendo posibles también en este caso respectivamente todas las combinaciones entre los intervalos preferentes. De manera ejemplificativa, los restos Hal y Z en la fórmula (I-d), pueden tener los significados generales, mientras que R tiene los significados preferentes y M tiene los significados especialmente preferentes.

Explicación de los procedimientos y de los productos intermedios

Procedimiento (a)

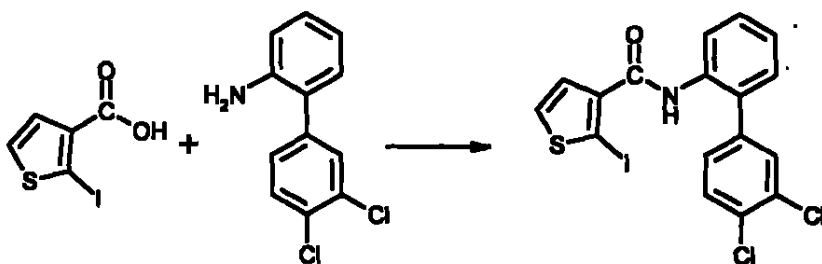
Si se emplean el cloruro de 2-yodotiofen-3-carbonilo y la 3',4'-dicloro- 1,1'-bifenil-2-amina como productos de partida, podrá representarse el desarrollo del procedimiento (a) según la invención por medio del esquema de fórmulas siguiente.



Los derivados de ácidos carboxílicos, necesarios como productos de partida para la realización del procedimiento (a) según la invención están definidos, en general, por medio de la fórmula (II). En ésta fórmula (II), A y Hal tienen preferentemente, de forma especialmente o bien de forma muy especialmente preferente aquellos significados que ya han sido citados como preferentes, como

especialmente preferentes o bien como muy especialmente preferentes para éstos restos en relación con la descripción de los compuestos de la fórmula (I) según la invención. Preferentemente X¹ significa cloro o hidroxilo.

Si se emplean el ácido 2-yodotiofen-3-carboxílico y la 3',4'-dicloro-1,1'-bifenil-2-amina como productos de partida, en presencia de reactivos de copulación, tal como por ejemplo de dicitclohexilcarbodiimida o si se genera el halogenuro de acilo *in situ*, por ejemplo con PyBrop (hexafluorofosfato de bromo-tris-pirrolidino-fosfonio) o con cloruro de oxalilo, podrá representarse el desarrollo del procedimiento (a) según la invención por medio del esquema de fórmulas siguiente.



Los derivados de ácido carboxílico de la fórmula (II) son conocidos y/o pueden prepararse según procedimientos conocidos (Heterocycles 1993, 36, 1867).

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

Los productos de partida de la fórmula (III) son conocidos en su mayor parte y/o pueden prepararse según procedimientos conocidos (véanse por ejemplo las publicaciones Bull. Korean Chem. Soc. 2000, 21, 165-166; Chem. Pharm. Bull. 1992,

40, 240-244; Heterocycles 1989, 29, 1013-1016; J. Med. Chem. 1996, 39, 892-903; Synthesis 1995, 713-16; Synth. Commun. 1994, 24, 267-272; Synthesis 1994, 142-144; DE-A 27 27 416; EP-A 0 824 099; EP-A 0 737 682, WO 93/11117, WO 03/080628; EP-A 0 545 099, EP-A 0 589 301, EP-A 0 589 313 y WO 02/38542).

5 También es posible preparar, en primer lugar, los derivados de anilina de la fórmula (III-a)



en la que M y Z tienen los significados anteriormente indicados y éstos se hacen reaccionar, en caso dado, a continuación con halogenuros de la fórmula (XIII)



en la que R^a y X^b tienen los significados anteriormente indicados, en presencia de una base y en presencia de un diluyente. [Son válidas, de manera correspondiente, las condiciones para la reacción del procedimiento (i) según la invención].

Los derivados de anilina de la fórmula (III-b)



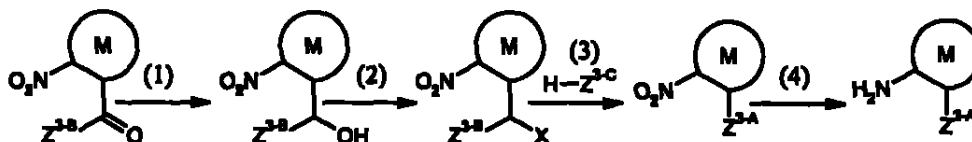
15 en la que

M tiene los significados anteriormente indicados y

20 Z^{3A} significa alquilo con 1 a 20 átomos de carbono monosustituido por alquiltio, por alquilsulfinilo, por alquilsulfonilo, por alcoxi, por alquilamino, por dialquilamino, por halógenoalquiltio, por halógenoalquilsulfinilo, por halógenoalquilsulfonilo, por halógenoalcoxi, por halógenoalquilamino, por halógeno-dialquilamino,

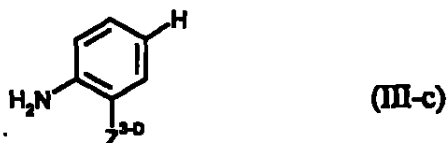
-47-

se obtiene por ejemplo según el esquema 1 siguiente:

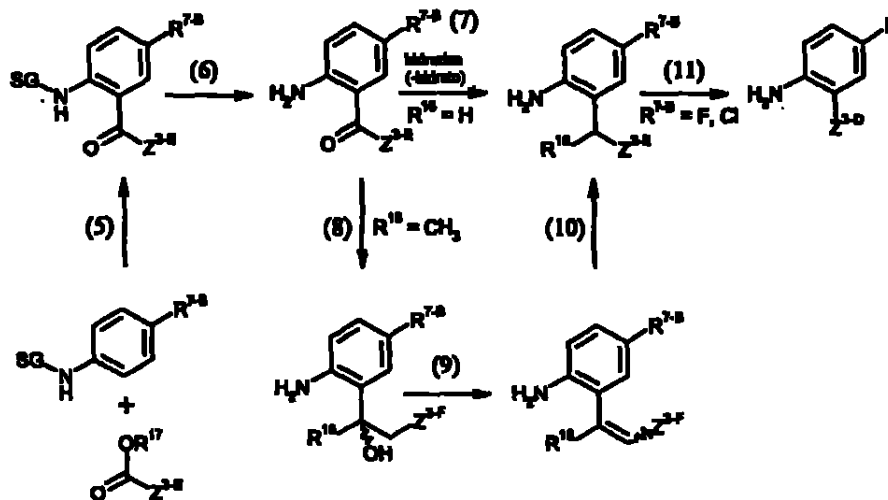


En este esquema 1, Z^{3A} tiene los significados anteriormente indicados. Z^{3B} significa alquilo con 2 a 20 átomos de carbono insustituído, Z^{3C} significa alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alcoxi, alquilamino, dialquilamino, halógenoalquiltio, halógenoalquilsulfinilo, halógenoalquilsulfonilo, halógenoalcoxi, halógenoalquilamino o halógeno-dialquilamino. X significa cloro, bromo o yodo. Los intervalos preferentes, indicados para Z^3 , son válidos, de manera correspondiente, para los significados empleados en éste caso.

10 Los derivados de anilina de la fórmula (III-c)



en la que Z^{3D} significa alquilo con 1 a 20 átomos de carbono sustituido una o varias veces por halógeno, se obtienen por ejemplo según el esquema 2 siguiente:

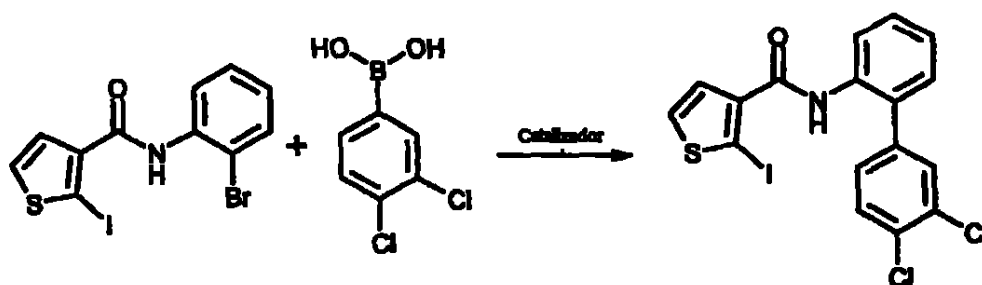


En éste esquema 2, Z^{3-D} tiene los significados anteriormente indicados. Z^{3-E} significa alquilo con 1 a 19 átom os de carbono substituido una o varias veces por halógeno. Z^{3-F} significa alquilo con 1 a 17 á tomos de carbono substituido una o varias veces por halógeno. R^{7-B} significa flúor, cloro, metilo, iso-propilo, metiltio o trifluórmétilo. R^{16} significa hidrógeno o metilo. SG significa un grupo protector, por ejemplo Piv (terc.-butilcarbonilo), Boc (terc.-butoxicarbonilo-), Cbz (benciloxycarbonilo-), trifluoracetilo-, Fmoc (9-flúorenilmetoxycarbonilo-) o Troc (2,2,2-tricloroetoxycarbonilo-). R^{17} significa alquilo con 1 a 4 átom os de carbono, preferentemente significa metilo o etilo.

Los intervalos preferentes indicados para Z^3 y R^7 son válido s correspondientemente para los significados empleados en éste caso.

Procedimiento (b)

Si se emplean la N-(2-bromofenil)-2-yodotiofen-3-carboxamida y el ácid o 3,4-diclorofenilborónico como productos de partida, así como un catalizador, podrá representarse el desarrollo del procedimiento según la invención (b) por medio del esquema de fórmulas siguiente.

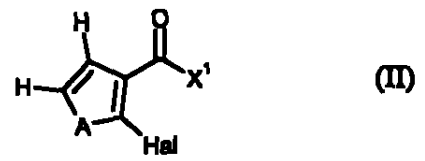


Las halógenocarboxanidas, necesarias como productos de partida para la realización del procedimiento (b) según la invención están definidas, en general, por medio de la fórmula (IV). En ésta fórmula (IV), A, Hal, R y M tienen preferentemente, de forma especialmente preferente o bien de forma muy especialmente preferente

aquellos significados que ya han sido citados como preferentes, como especialmente preferentes o bien como muy especialmente preferentes para éstos restos en relación con la descripción de los compuestos de la fórmula (I) según la invención X² significa bromo o yodo.

5 Las halógenocarboxanidas de la fórmula (IV) no son conocidos todavía. Éstas constituyen, a modo de compuestos químicos nuevos, igualmente un objeto de la presente solicitud. Éstas se obtienen, si

j) se hacen reaccionar derivados de ácidos carboxílicos de la fórmula (II)



10 en la que A, Hal y X¹ tienen los significados anteriormente indicados, con halógenoanilinas de la fórmula (XIV),



en la que R, M y X² tienen los significados anteriormente indicados,

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

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

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

20 Las halógenoanilinas, necesarias además como productos de partida para la realización del procedimiento (j) según la invención, están definidas, en general, por medio de la fórmula (XIV). En ésta fórmula (XIV), R, M y X² tienen preferentemente,

-50-

de forma especialmente preferente o bien de forma muy especialmente preferente aquellos significados que ya han sido citados como preferentes, como especialmente preferentes o bien como muy especialmente preferentes para éstos restos en relación con la descripción de los compuestos de la fórmula (I) según la invención o bien de los compuestos de partida de la fórmula (III).

Las halógenoanilinas de la fórmula (XIV) son productos químicos para síntesis adquiribles en el comercio o pueden prepararse según procedimientos conocidos.

También es posible preparar, en primer lugar, halógenoanilinas de la fórmula (XIV-a)



en la que M y X² tienen los significados anteriormente indicados y éstas se hacen reaccionar en caso dado, a continuación, con halogenuros de la fórmula (XIII)



en la que R^a y X^b tienen los significados anteriormente indicados, en presencia de una base y en presencia de un diluyente. [Son válidas de manera correspondiente las condiciones para la reacción del procedimiento (i) según la invención].

Los derivados del ácido bórico, necesarios además como productos de partida para la realización del procedimiento (b) según la invención, están definidos, en general, por medio de la fórmula (V). En ésta fórmula (V), Z¹ tiene preferentemente, de forma especialmente preferente o bien de forma muy especialmente preferente aquellos significados que ya han sido citados como preferentes, como especialmente preferentes o bien como muy especialmente preferentes para Z¹ en relación con la descripción de los compuestos de la fórmula (I) según la invención. G¹ y G² significan, respectivamente, hidrógeno o conjuntamente significan tetrametiletileno.

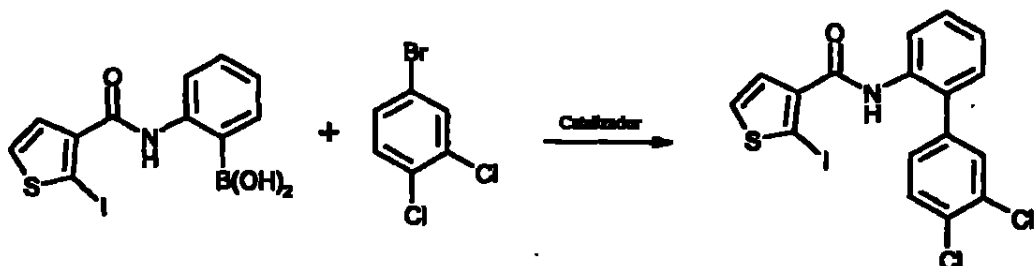
121
(22)

-51-

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

Procedimiento (c)

- 5 Si se emplean el ácido (2-[(2-yodo-3-tienil)carbonil]amino}fenil)borónico y el 4-bromo-1,2-diclorobenceno como productos de partida así como un catalizador, podrá representarse el desarrollo del procedimiento (c) según la invención por medio del esquema de fórmulas siguiente.



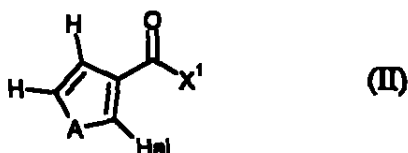
- 10 Los derivados del ácido borónico, necesarios como productos de partida para la realización del procedimiento (c) según la invención están definidos, en general, por medio de la fórmula (VI). En ésta fórmula (VI), A, Hal, R y M tienen preferentemente, de forma especialmente preferente o bien de forma muy especialmente preferente aquellos significados que ya han sido citados como preferentes, como especialmente
- 15 preferentes o bien como muy especialmente preferentes para éstos restos en relación con la descripción de los compuestos de la fórmula (I) según la invención. G^3 y G^4 significan, respectivamente, hidrógeno o, conjuntamente, significan tetrametiletileno.

Los derivados del ácido borónico de la fórmula (VI) no son conocidos todavía. Éstos son compuestos químicos nuevos y constituyen igualmente un objeto de la

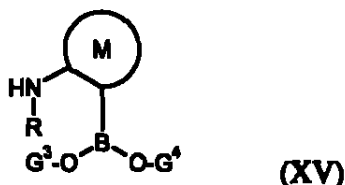
20 presente solicitud. Éstos se obtienen si

- k) se hacen reaccionar derivados de ácidos carboxílicos de la fórmula (II)

122
(23)



en la que A, Hal y X² tienen los significados anteriormente indicados,
un derivado del ácido anilino-borónico de la fórmula (XV)



- 5 en la que R, M, G³ y G⁴ tienen los significados anteriormente indicados,
en caso dado en presencia de un catalizador, en caso dado en presencia de un agente
de condensación, en caso dado en presencia de un agente aceptor de ácido y, en caso
dado, en presencia de un diluyente.

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

Los derivados del ácido anilino-borónico necesarios, además, como productos
de partida para la realización del procedimiento (k) según la invención, están definidos
en general, por medio de la fórmula (XV). En ésta fórmula (XV), R y M tienen
15 preferentemente, de forma especialmente preferente o bien de forma muy
especialmente preferente aquellos significados que ya han sido citados como
preferentes, como especialmente preferentes o bien como muy especialmente
preferentes para estos restos en relación con la descripción de los compuestos de la
fórmula (I) según la invención. G³ y G⁴ significan, respectivamente, hidrógeno o,
20 conjuntamente, significan tetrametiletileno.

Los derivados del ácido anilino-borónico de la fórmula (XV) son productos

123
124

químicos para síntesis conocidos o pueden obtenerse según procedimientos conocidos.

También es posible preparar, en primer lugar, derivados del ácido anilino-borónico de la fórmula (XV-a)



5 en la que M, G³ y G⁴ tienen los significados anteriormente indicados y éstos se hacen reaccionar en caso dado, a continuación, con halogenuros de la fórmula (XIII)



10 en la que R⁵ y X⁶ tienen los significados anteriormente indicados, en presencia de una base y en presencia de un diluyente. [Son válidas, de manera correspondiente, las condiciones para la reacción del procedimiento (i) según la invención].

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

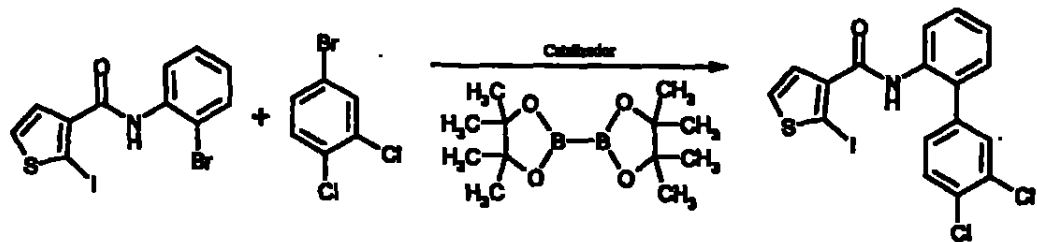
20 Los derivados de fenilo de la fórmula (VII) son productos químicos para síntesis conocidos.

Procedimiento (d)

Si se emplean la N-(2-bromofenil)-2-yodotiofen-3-carboxamida y el 4-bromo-1,2-diclorobenceno como productos de partida así como un catalizador y el

124
125

4,4,4',4',5,5,5',5'-octametil-2,2'-bis-1,3,2-dioxaborolano podrá representarse el desarrollo del procedimiento (d) según la invención por medio del esquema de fórmulas siguiente.

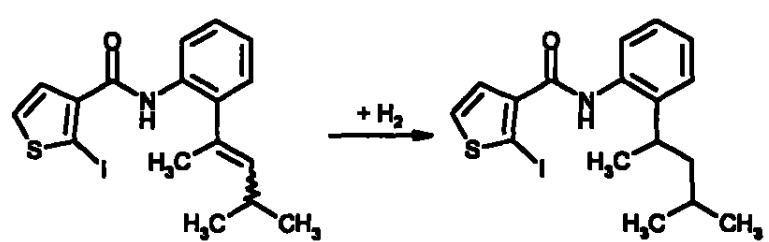


5 Las halógenocarboxamidas de la fórmula (IV), necesarias como productos de partida para la realización del procedimiento (d) según la invención, así como los derivados de fenilo de la fórmula (VII) han sido descritos ya en relación con los procedimientos (b) y (c) según la invención.

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

Procedimiento (e)

Si se hidrogena, por ejemplo, la N-[2-(1,3-dimetilbut-1-en-1-il)fenil]-2-yodotiofen-3-carboxamida podrá representarse el desarrollo del procedimiento (e) según la invención por medio del esquema de fórmulas siguiente.



Las 2-halógenofuril/tienil-3-carboxamidas, necesarias como productos de partida para la realización del procedimiento (e) según la invención, están definidas, en

125
126

-55-

general, por medio de la fórmula (I-a). En ésta fórmula (I-a), A, Hal, R y M tienen preferentemente, de forma especialmente preferente o bien de forma muy especialmente preferente aquellos significados que ya han sido citados como preferentes, como especialmente preferentes o bien como muy especialmente preferentes para éstos restos en relación con la descripción de los compuestos de la fórmula (I) según la invención.

5 X⁴ significa preferentemente significa alquenilo con 2 a 20 átomos de carbono o alquinilo con 2 a 20 átomos de carbono substituidos respectivamente, en caso
10 dado, una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes por flúor, por cloro, por bromo, por yodo, por alquiltio con 1 a 6 átomos de carbono, por alquilsulfinilo con 1 a 6 átomos de carbono, por alquilsulfonilo con 1 a 6 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, por alquilamino con 1 a 6 átomos de carbono, por di(alquilo con 1 a 6 átomos de carbono)amino, por halógenoalquiltio con 1 a 6 átomos de carbono, por
15 halógenoalquilsulfinilo con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenoalquilsulfonilo con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenoalcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenoalquilamino con 1 a 6 átomos de carbono, por halógeno-di(alquilo con 1 a 6 átomos de carbono)amino, por -SiR⁸R⁹R¹⁰ y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la
20 parte cicloalquilo, por su parte, en caso dado de una hasta cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes por flúor, por cloro, por bromo, por yodo, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y/o por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

25 X⁴ significa de forma especialmente preferente alquenilo con 2 a 20 átomos de carbono o alquinilo con 2 a 20 átomos de carbono substituidos

26
(27)

-56-

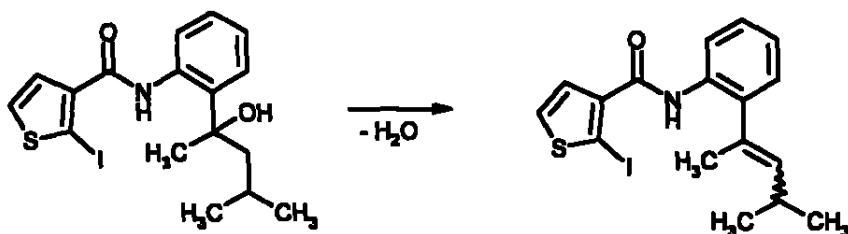
respectivamente, en caso dado, por flúor, por cloro, por bromo, por yodo, por alquiltio con 1 a 6 átomos de carbono, por alquilsulfinilo con 1 a 4 átomos de carbono, alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, por alquilamino con 1 a 4 átomos de carbono, por di(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)amino, por halógenoalquiltio con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilsulfinilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilamino con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenodi(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)amino con, respectivamente, 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo, por $-\text{SiR}^4\text{R}^9\text{R}^{10}$, por ciclopropilo, por diclorociclopropilo, por ciclobutilo, por ciclopentilo o por ciclohexilo.

X^4 significa de forma muy especialmente preferente alquenilo con 2 a 20 átomos de carbono o alquinilo con 2 a 20 átomos de carbono.

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

Procedimiento (f)

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



Las hidroxialquilcarboxamidas, necesarias como productos de partida para la

327
128

realización del procedimiento (f) según la invención, están definidas, en general, por medio de la fórmula (VIII). En ésta fórmula (VIII), A, Hal, R y M tienen preferentemente, de forma especialmente preferente o bien de forma muy especialmente preferente aquellos significados que ya han sido citados como preferentes, como especialmente preferentes o bien como muy especialmente preferentes para éstos restos en relación con la descripción de los compuestos de la fórmula (I) según la invención.

X³ significa preferentemente hidroxialquilo con 2 a 12 átomos de carbono substituido, en caso dado, adicionalmente, de una hasta cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes por flúor, por cloro, por bromo, por yodo, por alquiltio con 1 a 6 átomos de carbono, por alquilsulfinilo con 1 a 6 átomos de carbono, por alquilsulfonilo con 1 a 6 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, por alquilamino con 1 a 6 átomos de carbono, por di(alquilo con 1 a 6 átomos de carbono)amino, por halógenoalquiltio con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenoalquilsulfinilo con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenoalquilsulfonilo con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenalcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenoalquilamino con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenodi(alquilo con 1 a 6 átomos de carbono)amino, por -SiR⁵R⁹R¹⁰ y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte cicloalquilo, por su parte, en caso dado por halógeno y/o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

X³ significa de forma especialmente preferente hidroxietilo, hidroxipropilo, hidroxibutilo, hidroxipentilo, hidroxihexilo, hidroxiheptilo, hidroxioctilo, hidroxinonilo o hidroxidecilo, respectivamente de cadena lineal o de cadena ramificada, enlazados, respectivamente, en cualquier punto, substituidos

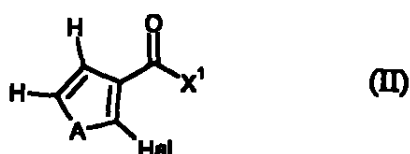
128
129

respectivamente, en caso dado, de una hasta cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes por flúor, por cloro, por bromo, por yodo, por alquiltio con 1 a 6 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 alquilamino con 1 a 4 átomos de carbono, por di(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)amino, por halógenoalquiltio con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilsulfinilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilamino con 1 a 4 átomos de carbono, por halógeno-di(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)amino con respectivamente 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo, por $-SiR^8R^9R^{10}$, por ciclopropilo, por diclorociclopropilo, por ciclobutilo, por ciclopentilo o por ciclohexilo.

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

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

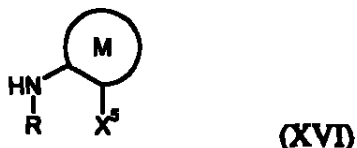
Las hidroxialquilpirazolilcarboxamidas de la fórmula (VIII) se obtienen, si
1) se hacen reaccionar derivados de ácidos carboxílicos de la fórmula (II)



en la que A, Hal y X^1 tienen los significados anteriormente indicados,

129
130

con derivados de hidroxialquilanilina de la fórmula (XVI)



en la que R, M y X³ tienen los significados anteriormente indicados,

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

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

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

10 Los derivados de hidroxialquilanilina, necesarios además como productos de partida para la realización del procedimiento (I) según la invención, están definidos, en general, por medio de la fórmula (XVI). En ésta fórmula (XVI), R, M y X³ tienen preferentemente, de forma especialmente preferente o bien de forma muy especialmente preferente aquellos significados que ya han sido citados como

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

Los derivados de hidroxialquilanilina de la fórmula (XVI) son conocidos y/o pueden obtenerse según métodos conocidos (véanse por ejemplo las publicaciones US

20 3,917,592 o EP-A 0 824 099).

También es posible preparar, en primer lugar, los derivados de hidroxialquilanilina de la fórmula (XVI-a)

130
131

-60-



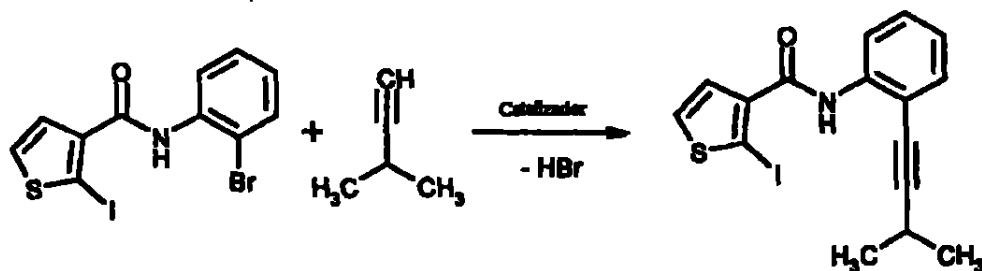
en la que M y X³ tienen los significados anteriormente indicados y éstas se hacen reaccionar en caso dado, a continuación, con halogenuros de la fórmula (XIII)



- 5 en la que R² y X³ tienen los significados anteriormente indicados, en presencia de una base y en presencia de un diluyente. [Son válidas de manera correspondiente las condiciones para la reacción del procedimiento (i) según la invención].

Procedimiento (g)

- 10 Si se emplean, por ejemplo, la N-(2-bromofenil)-2-yodotiofen-3-carboxamida y el 3-metilbut-1-ino como productos de partida, así como un catalizador, podrá representarse el desarrollo del procedimiento (g) según la invención por medio del esquema de fórmulas siguiente.



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

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

1201
132

-61-

- G³ significa preferentemente alquilo con 2 a 10 átomos de carbono substituido, en caso dado, de una hasta cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes por flúor, por cloro, por bromo, por yodo, por alquiltio con 1 a 6 átomos de carbono, por alquilsulfinilo con 1 a 6 átomos de carbono, por alquilsulfonilo con 1 a 6 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, por alquilamino con 1 a 6 átomos de carbono, por di(alquilo con 1 a 6 átomos de carbono)amino, por halógenoalquiltio con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenoalquilsulfinilo con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenoalquilsulfonilo con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenoalcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenoalquilamino con 1 a 6 átomos de carbono, por halógeno-di(alquilo con 1 a 6 átomos de carbono)amino, por $-\text{SiR}^5\text{R}^9\text{R}^{10}$ y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte cicloalquilo, por su parte, en caso dado por halógeno y/o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.
- 15 G³ significa de forma especialmente preferente etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo o octilo, respectivamente de cadena lineal o de cadena ramificada, respectivamente enlazados sobre cualquier punto, substituidos respectivamente, en caso dado, de una hasta cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes por flúor, por cloro, por bromo, por yodo, por alquiltio con 1 a 6 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 alquilamino con 1 a 4 átomos de carbono, por di(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)amino, por halógenoalquiltio con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilsulfinilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalcoxi con 1

132
189

-62-

5 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilamino con 1 a 4 átomos de carbono, por halógeno-di(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)amino con respectivamente 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo, por $-\text{SiR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$, por ciclopropilo, por difluorciclopropilo, por ciclobutilo, por ciclopentilo y/o por ciclohexilo.

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

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

G^6 , G^7 y G^8 significan, independientemente entre sí preferentemente respectivamente hidrógeno o alquilo substituido respectivamente, en caso dado, de una hasta cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes por flúor, por cloro, por bromo, por yodo, por alquiltio con 1 a 6 átomos de carbono, por alquilsulfinilo con 1 a 6 átomos de carbono, por alquilsulfonilo con 1 a 6 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, por alquilamino con 1 a 6 átomos de carbono, por di(alquilo con 1 a 6 átomos de carbono)amino, por halógenoalquiltio con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenoalquilsulfinilo con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenoalquilsulfonilo con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenoalcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, halógenoalquilamino con 1 a 6 átomos de carbono, por halógeno-di(alquilo con 1 a 6 átomos de carbono)amino, por $-\text{SiR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$ y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte cicloalquillo, por su parte, en caso dado, por halógeno y/o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y el número total de los átomos de carbono de la parte de la molécula de cadena abierta no sobrepasa el número de 12.

25

G⁶, G⁷ y G⁸ significan, independientemente entre sí de forma especialmente preferente respectivamente hidrógeno o etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo o octilo respectivamente de cadena lineal o de cadena ramificada, enlazados respectivamente en cualquier punto, substituidos en caso dado de una

5 hasta cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes por flúor, por cloro, por bromo, por yodo, por alquiltio con 1 a 6 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 alquilamino con 1 a 4 átomos de carbono, por di(alquilo con 1 a 4 átomos de

10 carbono)amino, por halógenoalquiltio con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilsulfinilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilamino con 1 a 4 átomos de carbono, por halógeno-di(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)amino con

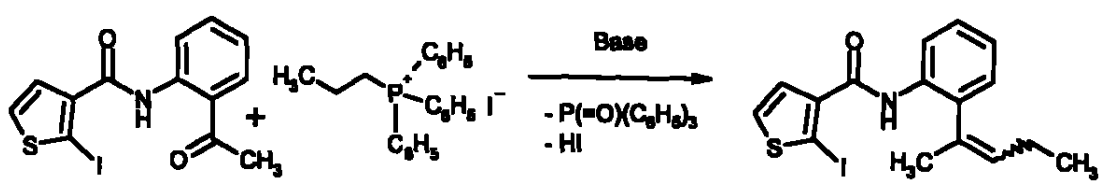
15 respectivamente 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo, por -SiR^aR^bR¹⁰, por ciclopropilo, por difluorciclopropilo, por ciclobutilo, por ciclopentilo y/ o por ciclohexilo, no superando el número total de átomos de carbono de la parte de la molécula de cadena abierta el número de 12.

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

20 Procedimiento (h)

Si se emplean la N-(2-acetilfenil)-2-yodotiofen-3-carboxamida y el yoduro de trifenil(propil)fosfonio como productos de partida, podrá representarse el desarrollo del procedimiento (h) según la invención por medio del esquema de fórmulas siguiente:

134
185



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

G⁹ significa preferentemente alquilo con 2 a 10 átomos de carbono substituido en caso dado de una hasta cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes por flúor, por cloro, por bromo, por yodo, por alquiltio con 1 a 6 átomos de carbono, por alquilsulfinilo con 1 a 6 átomos de carbono, por alquilsulfonilo con 1 a 6 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, por alquilamino con 1 a 6 átomos de carbono, por di(alquilo con 1 a 6 átomos de carbono)amino, por halógenoalquiltio con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenoalquilsulfinilo con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenoalquilsulfonilo con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenoalcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenoalquilamino con 1 a 6 átomos de carbono, por halógeno-di(alquilo con 1 a 6 átomos de carbono)amino, por -SiR⁹R⁹R¹⁰ y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte cicloalquilo, por su parte, en caso dado por halógeno y/o por alquilo con 1 a 6 átomos de carbono.

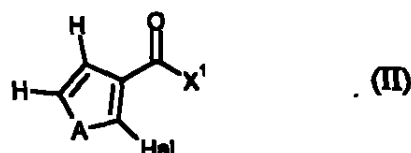
G⁹ significa de forma especialmente preferente etilo, propilo, butilo, pentilo,

135
136

hexilo, heptilo u octilo, respectivamente de cadena lineal o de cadena ramificada, enlazados respectivamente en cualquier punto, substituidos respectivamente en caso dado de una hasta cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes por flúor, por cloro, por bromo, por yodo, por alquiltio con 1 a 6 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 alquilamino con 1 a 4 átomos de carbono, por di(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)amino, por halógenoalquiltio con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilsulfinilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilamino, por halógeno-di(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)amino con respectivamente 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo, por $-\text{SiR}^9\text{R}^9\text{R}^{10}$, por ciclopropilo, por difluorciclopropilo, por ciclobutilo, por ciclopentilo y/o por ciclohexilo.

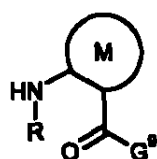
Las cetonas de la fórmula (XI) no son conocidas todavía. Estas constituyen, a modo de productos químicos nuevos, igualmente un objeto de la presente solicitud. Estas se obtienen si

m) se hacen reaccionar derivados de ácidos carboxílicos de la fórmula (II)



en la que A, Hal y X^1 tienen los significados anteriormente citados, con cetoanilinas de la fórmula (XVII)

736
137



(XVII)

en la que

R, M y G^p tienen los significados anteriormente indicados,

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

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

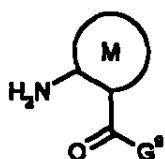
10 Las cetoanilinas, necesarias además como productos de partida para la
realización del procedimiento (m) según la invención están definidas, en general, por
medio de la fórmula (XVII). En ésta fórmula (XVII), R, M y G^p tienen
preferentemente, de forma especialmente preferente o bien de forma muy
especialmente preferente aquellos significados que ya han sido citados como
15 preferentes, como especialmente preferentes o bien como muy especialmente
preferentes para estos restos en relación con la descripción de los compuestos según la
invención de las fórmulas (I) o bien (XI).

Las cetoanilinas de la fórmula (XVII) son productos químicos para síntesis
usuales (véanse por ejemplo las publicaciones J. Am. Chem. Soc. 1978, 100, 4842-
20 4857 o US 4,032,573).

También, es posible preparar, en primer lugar, derivados de
hidroxialquilanilina de la fórmula (XVII-a)

138
138

-67-



(XVII-a)

en la que M y G⁹ tienen los significados anteriormente indicados y hacer reaccionar a éstas en caso dado, a continuación, con halogenuros de la fórmula (XIII)



- 5 en la que R^a y X^b tienen los significados anteriormente indicados, en presencia de una base y en presencia de un diluyente. [Son válidas de manera correspondiente las condiciones para la reacción del procedimiento (i) según la invención].

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

G¹⁰ significa preferentemente alquilo con 2 a 10 átomos de carbono substituido en caso dado de una hasta cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes por flúor, por cloro, por bromo, por yodo, por alquiltio con 1 a 6 átomos de carbono, por alquilsulfinilo con 1 a 6 átomos de carbono, por alquilsulfonilo con 1 a 6 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, por alquilamino con 1 a 6 átomos de carbono, por di(alquilo con 1 a 6 átomos de carbono)amino, por halógenoalquiltio con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenoalquilsulfinilo con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenoalquilsulfonilo con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenoalcoxi con 1
15 a 6 átomos de carbono, por halógenoalquilamino con 1 a 6 átomos de carbono, por halógeno-di(alquilo con 1 a 6 átomos de carbono)amino, por -SiR⁸R⁹R¹⁰ y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte cicloalquilo, por su parte, en caso dado por halógeno y/o por alquilo con 1
20

a 4 átomos de carbono.

- G¹⁰ significa de forma especialmente preferente etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo o octilo respectivamente de cadena lineal o de cadena ramificada, enlazados respectivamente en cualquier punto, substituidos respectivamente en caso dado de una hasta cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes por flúor, por cloro, por bromo, por yodo, por alquiltio con 1 a 6 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 alquilamino con 1 a 4 átomos de carbono, por di(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)amino, por halógenoalquiltio con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilsulfinilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, por halógenoalquilamino con 1 a 4 átomos de carbono, por halógeno-di(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)amino con, respectivamente, 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo, por -SiR^aR^bR^c¹⁰, por ciclopropilo, por difluorciclopropilo, por ciclobutilo, por ciclopentilo y/o por ciclohexilo.

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

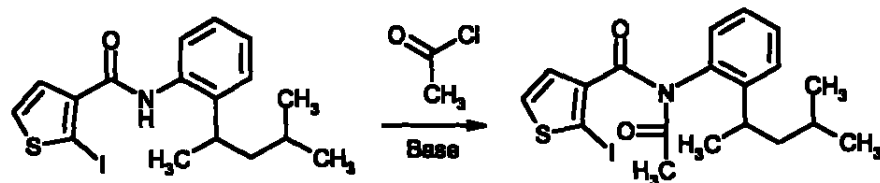
- 20 Los compuestos del fósforo de la fórmula (XII) son conocidos y/o pueden prepararse según procedimientos conocidos (véanse por ejemplo las publicaciones Justus Liebigs Ann. Chem. 1953, 580, 44-57 o Pure Appl. Chem. 1964, 9, 307-335).

Procedimiento (i)

- 25 Si se emplean la N-[2-(1,3-dimetilbutil)fenil]-2-yodotiofen-3-carboxamida y cloruro de acetilo como productos de partida, podrá representarse el desarrollo del

139
140

procedimiento (i) según la invención por medio del esquema de fórmulas siguiente.



Las 2-halógenofuril/tienil-3-carboxamidas, necesarias como productos de partida para la realización del procedimiento (i) según la invención, están definidas, en general, por medio de la fórmula (I-b). En ésta fórmula (I-b), A, Hal, M y Z tienen preferentemente, de forma especialmente preferente o bien de forma muy especialmente preferente aquellos significados que ya han sido citados como preferentes, como especialmente preferentes o bien como muy especialmente preferentes para éstos restos en relación con la descripción de los compuestos de la fórmula (I) según la invención.

Los compuestos de la fórmula (I-b) son compuestos de acuerdo con la invención y pueden prepararse según los procedimientos (a) hasta (h).

Los halogenuros, necesarios, además, como productos de partida para la realización del procedimiento (i) según la invención, están definidos, en general, por medio de la fórmula (XIII). En ésta fórmula (XIII), R^a tiene preferentemente, de forma especialmente preferente o bien de forma muy especialmente preferente aquellos significados que ya han sido citados anteriormente de manera preferente, de manera especialmente preferente o bien de manera muy especialmente preferente para éste resto en los compuestos de la fórmula (I-c). X^b significa cloro, bromo o yodo.

Los halogenuros de la fórmula (XIII) son conocidos.

Condiciones de la reacción

Como diluyentes para la realización de los procedimientos (a), (j), (k) y (m), según la invención, entran en consideración todos los disolventes orgánicos inertes. A

140
141

-70-

éstos pertenecen, preferentemente, los hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, tales como por ejemplo éter de petróleo, hexano, heptano, el ciclohexano, el metilciclohexano, el benceno, el tolueno, xileno o decalina, hidrocarburos halogenados, tales como por ejemplo clorobenceno, diclorobenceno, diclorometano, el cloroformo, el tetraclorometano, el dicloroetano o el tricloroetano; los éteres, tales como el dietiléter, el diisopropiléter, el metil-terc.-butiléter, el metil-terc.-amiléter, el dioxano, el tetrahidrofurano, el 1,2-dimetoxietano, el 1,2-dietoxietano o el anisol; cetonas, tales como acetona, butanona, metil-isobutylcetona o ciclohexanona; nitrilos, tales como acetonitrilo, propionitrilo, n- o i-butironitrilo o benzonitrilo; amidas, tales como la N,N-dimetilformamida, la N,N-dimetilacetamida, la N-metilformanilida, la N-metilpirrolidona o la hexametilfosforotriamida, sus mezclas con agua o agua pura.

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

541
142

-71-

Los procedimientos (a), (j), (k) y (m), según la invención, se llevan a cabo, en caso dado, en presencia de un agente de condensación adecuado. Como tales entran en consideración todos los agentes de condensación empleables usualmente para este tipo de reacciones de amidación. De manera ejemplificativa pueden citarse los formadores de halogenuro de acilo tales como el fosgeno, el tribromuro de fósforo, el tricloruro de fósforo, el pentacloruro de fósforo, el oxiclورو de fósforo o el cloruro de tionilo; los formadores de anhídridos tales como el cloroformiato de etilo, el cloroformiato de metilo, el cloroformiato de isopropilo, el cloroformiato de isobutilo o el cloruro de metanosulfonilo; las carbodiimidas, tal como la N,N'-diciclohexil carbodiimida (DCC) u otros agentes de condensación usuales, tales como el pentóxido de fósforo, el ácido polifósforico, el N,N'-carbonildiimidazol, la 2-etoxi-N-etoxicarbonil-1,2-dihidroquinolina (EEDQ), la trifenilfosfina/tetracloruro de carbono o el hexafluorofosfato de bromo-tripirrolidinofosfonio.

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

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

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

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

242
[43]

-72-

los compuestos de la fórmula (IV), se emplean, por mol del derivado del ácido carboxílico de la fórmula (II), en general, desde 0,8 hasta 15 moles, preferentemente desde 0,8 hasta 8 moles de la halógenoanilina de la fórmula (XIV).

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

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

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

20 Como diluyentes para la realización de los procedimientos (b), (c) y (d), según la invención, entran en consideración todos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen, preferentemente, los hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, tales como, por ejemplo, el éter de petróleo, el hexano, el heptano, el ciclohexano, el metilciclohexano, el benceno, el tolueno, el xileno o la decalina; los éteres, tales como el dietiléter, el diisopropiléter, el metil-t-butiléter, el metil-t-amiléter, el dioxano, el tetrahidrofurano, el 1,2-dimetoxietano, el 1,2-dietoxietano o anisol; los nitrilos, tales como el acetonitrilo, el propionitrilo, el n- o i-butironitrilo o el benzonitrilo; las amidas, tales como la N,N-dimetilformamida, la N,N-dimetilacetamida, la N-metilformanilida, la N-metilpirrolidona o la hexametilfósforotiamida; los ésteres tales

25

143
144

como el acetato de metilo o el acetato de etilo; los sulfóxidos, tal como el dimetilsulfóxido; las sulfonas tal como el sulfolano; los alcoholes, tales como el metanol, el etanol, el n- o iso-propanol, el n-, i-, sec.- o terc.-butanol, el etanodiol, el propano-1,2-diol, el etoxietanol, el metoxietanol, el dietilenglicolmonometiléter, el
5 dietilenglicolmonoetiléter, sus mezclas con agua o el agua pura.

Las temperaturas de la reacción, para la realización de los procedimientos (b), (c) y (d) según la invención, pueden variar dentro de amplios límites. En general se trabaja a temperaturas desde 0°C hasta 180°C, preferentemente a temperaturas desde 20°C hasta 150°C.

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

25 Los procedimientos (b), (c) y (d) según la invención se llevan a cabo en

144
145

presencia de un catalizador, tal como por ejemplo de una sal o de un complejo de paladio. En este caso entran en consideración, preferentemente, el cloruro de paladio, el acetato de paladio, el tetraquis-(trifenilfosfina)-paladio, el dicloruro de bis-(trifenilfosfina)-paladio o el cloruro de 1,1'-bis(difenilfosfino)ferrocenopaladio(II).

- 5 También puede generarse un complejo de paladio en la mezcla de la reacción, si se añaden, separadamente, a la mezcla de la reacción una sal de paladio y un ligando complejo, tal como, por ejemplo, el trietilfosfano, el tri-terc.-butilfosfano, el triciclohexilfosfano, el 2-(dicrolohexilfosfano)-bifenilo, el 2-(di-terc.-butilfosfano)-bifenilo, el 2-(dicrolohexilfosfano)-2'-(N,N-dimetilamino)-bifenilo, el trifenilfosfano, 10 el tris-(o-tolil)-fosfano, el 3-(difenilfosfino)bencenosulfonato de sodio, el tris-2-(metoxifenil)-fosfano, el 2,2'-bis-(difenilfosfano)-1,1'-binaftilo, el 1,4-bis-(difenilfosfano)-butano, el 1,2-bis-(difenilfosfano)-etano, el 1,4-bis-(dicrolohexilfosfano)-butano, el 1,2-bis-(dicrolohexilfosfano)-etano, el 2-(dicrolohexilfosfano)-2'-(N,N-dimetilamino)-bifenilo, el bis(difenilfosfino)ferroceno o 15 el fosfito de tris-(2,4-terc.-butilfenilo).

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

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

- 25 Para la realización del procedimiento (d) según la invención, para la obtención de los compuestos de la fórmula (I), se emplean, por mol de la halógenocarbtoxamida de la

145
146

fórmula (IV), en general, desde 0,8 hasta 15 moles, preferentemente desde 0,8 hasta 8 moles del derivado de fenilo de la fórmula (VII) y desde 0,8 hasta 15 moles, preferentemente desde 0,8 hasta 8 moles de 4,4,4',4',5,5,5',5'-octam etil-2,2'-bis-1,3,2,dioxaborolano.

5 Como diluyentes para la realización del procedimiento (e) según la invención, entran en consideración todos los disolventes orgánicos inertes. A estos pertenecen, preferentemente, los hidrocarburos alifáticos o alicíclicos, tales como, por ejemplo, el éter de petróleo, el hexano, el heptano, el ciclohexano, el metilciclohexano o la decalina; los éteres, tales como el dietiléter, el diisopropiléter, el metil-t-butiléter, el ,
10 el metil-terc.-amiléter, el dioxano, el tetrahidrofurano, el 1,2-dimetoxietano o el 1,2-dietoxietano; los alcoholes, tales como el metanol, el etanol, el n- o iso-propanol, el n-, iso-, sec.- o terc.-butanol, el etanodiol, el propano-1,2-diol, el etoxietanol, el metoxietanol, el dietilenglicolmonometiléter, el dietilenglicolmonoetiléter, sus mezclas con agua o el agua pura.

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

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

 Como diluyentes para la realización del procedimiento (f) según la invención,
25 entran en consideración todos los disolventes orgánicos inertes. A estos pertenecen,

176
(a'x)

preferentemente, los hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, tales como, por ejemplo, el éter de petróleo, el hexano, el heptano, el ciclohexano, el metilciclohexano, el benceno, el tolueno, el xileno o la decalina; los hidrocarburos halogenados, tales como, por ejemplo, el clorobenceno, el diclorobenceno, el diclorometano, el cloroformo, el tetraclorometano, el dicloroetano o el tricloroetano; los éteres, tales como el dietiléter, el diisopropiléter, el metil-t-butiléter, el , el metil-terc.-amiléter, el dioxano, el tetrahidrofurano, el 1,2-dimetoxietano, el 1,2-dietoxietano o el anisol; las cetonas, tales como la acetona, la butanona, la metil-isobutilcetona o la ciclohexanona; los nitrilos, tales como el acetonitrilo, el propionitrilo, el n- o i-butironitrilo o el benzonitrilo; las amidas, tales como la N,N-dimetilformamida, la N,N-dimetilacetamida, la N-metilformanilida, la N-metilpirrolidona o la hexametilfósforotriamida; los ésteres tales como el acetato de metilo o el acetato de etilo; los sulfóxidos, tal como el dimetilsulfóxido; las sulfonas tal como el sulfolano; los alcoholes, tales como el metanol, el etanol, el n- o iso-propanol, el n-, i-, sec.- o terc.-butanol, el etanodiol, el propano-1,2-diol, el etoxietanol, el metoxietanol, el dietilenglicolmonometiléter, el dietilenglicolmonoetiléter, sus mezclas con agua o el agua pura.

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

147
148

-77-

cloruro de cinc, el cloruro de hierro(III), el pentacloruro de antimonio, los intercambiadores de iones ácidos, las arcillas ácidas y el gel de sílice áci do.

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

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

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

158
149

diazabicyclononeno (DBN) o el diazabicycloundeceno (DBU).

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

Para ello son adecuadas sales y complejos de paladio. En este caso entran en
5 consideración, preferentemente, el cloruro de paladio, el acetato de paladio, el tetraquis-(trifenilfosfina)-paladio o el cloruro de bis-(trifenilfosfina)-paladio. También puede generarse un complejo de paladio en la mezcla de la reacción, si se añaden a la mezcla de la reacción, separadamente, una sal de paladio y un ligando complejo.

Como ligandos entran en consideración, preferentemente, los compuestos
10 organofosforados. De manera ejemplificativa pueden citarse: la trifenilfosfina, la tri-*o*-tolilfosfina, el 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilo, el dicitclohexilfosfinobifenilo, el 1,4-bis(difenilfosfino)butano, el bisdifenilfosfinoferroceno, el di(terc.-butilfosfino)bifenilo, el di(ciclohexilfosfino)bifenilo, el 2-dicitclohexilfosfino-2'-N,N-dimetilaminobifenilo, la triciclohexilfosfina, la tri-terc.-butilfosfina. También puede
15 desistirse de los ligandos.

El procedimiento (g) según la invención se lleva a cabo, en caso dado, en presencia de otras sales metálicas, tales como las sales de cobre, por ejemplo, el yoduro cuproso(I).

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

Para la realización del procedimiento (g) según la invención, para la obtención de los compuestos de la fórmula (I), se emplean, por mol de la halógenocarboxamida de la
25 fórmula (IV), en general, desde 1 hasta 5 moles, preferentemente desde 1 hasta 2

1379
(30)

moles de alquino de la fórmula (IX) o de alqueno de la fórmula (X).

Como diluyentes para la realización del procedimiento (h) según la invención, entran en consideración todos los disolventes orgánicos inertes. A estos pertenecen, preferentemente, los hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, tales como, por ejemplo, el éter de petróleo, el hexano, el heptano, el ciclohexano, el metilciclohexano, el benceno, el tolueno, el xileno o la decalina; los hidrocarburos halogenados tales como, por ejemplo, el clorobenceno, el diclorobenceno, el diclorometano, el cloroformo, el tetraclorometano, el dicloroetano o el tricloroetano; los éteres, tales como el dietiléter, el diisopropiléter, el metil-t-butiléter, el , el metil-terc.-amiléter, el dioxano, el tetrahidrofurano, el 1,2-dimetoxietano, el 1,2-dietoxietano o el anisol; los nitrilos, tales como el acetonitrilo, el propionitrilo, el n- o i-butironitrilo o el benzonitrilo; las amidas, tales como la N,N-dimetilformamida, la N,N-dimetilacetamida, la N-metilformanilida, la N-metilpirrolidona o la hexametilfósforotiamida; los ésteres tales como el acetato de metilo o el acetato de etilo; los sulfóxidos, tal como el dimetilsulfóxido; las sulfonas tal como el sulfolano; los alcoholes, tales como el metanol, el etanol, el n- o iso-propanol, el n-, iso-, sec.- o terc.-butanol, el etanodiol, el propano-1,2-diol, el etoxietanol, el metoxietanol, el dietilenglicolmonometiléter, el dietilenglicolmonoetiléter.

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

185
(51)

-80-

potasio, el metil-litio, el fenil-litio o el butil-litio.

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

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

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

El procedimiento (i) según la invención se lleva a cabo en presencia de una base. Como tales entran en consideración todas las bases inorgánicas u orgánicas usuales. A éstas pertenecen, preferentemente, los hidruros, los hidróxidos, las amidas, los alcoholatos, los acetatos, los carbonatos o los bicarbonatos de los metales

151
152

-81-

alcalinotérreos o de los metales alcalinos, tales como, por ejemplo, el hidruro de sodio, la amida de sodio, el metilato de sodio, el etilato de sodio, el terc.-butilato de potasio, el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio, el hidróxido de amonio, el acetato de sodio, el acetato de potasio, el acetato de calcio, el acetato de amonio, el
5 carbonato de sodio, el carbonato de potasio, el bicarbonato de potasio, el bicarbonato de sodio o el carbonato de cesio, así como las aminas terciarias, tales como la trimetilamina, la trietilamina, la tributilamina, la N,N-dimetilanilina, la N,N-dimetilbencilamina, la piridina, la N-metilpiperidina, la N-metilmorfolina, la N,N-dimetilaminopiridina, el diazabicyclooctano (DABCO), el diazabicyclononeno (DBN) o
10 el diazabicycloundeceno (DBU).

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

15 Para la realización del procedimiento (i), según la invención, para la obtención de los compuestos de la fórmula (I), se emplean, por mol de 2-halógenofuril/tienil-3-carboxamida de la fórmula (I-b), en general, desde 0,2 hasta 5 moles, preferentemente desde 0,5 hasta 2 moles halogenuro de la fórmula (XIII).

Condiciones de la reacción para los procedimientos (1) hasta (4) del esquema 1:

20 Como diluyentes para la realización del procedimiento (1) en el esquema 1, entran en consideración todos los disolventes orgánicos inertes. A estos pertenecen, preferentemente, los hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, tales como, por ejemplo, el éter de petróleo, el hexano, el heptano, el ciclohexano, el metilciclohexano, el benceno, el tolueno, el xileno o la decalina; los hidrocarburos
25 halogenados tales como, por ejemplo, el clorobenceno, el diclorobenceno, el

diclorometano, el cloroformo, el tetraclorometano, el dicloroetano o el tricloroetano; los éteres, tales como el dietiléter, el diisopropiléter, el metil-terc.-butiléter, el metil-terc.-amiléter, el dioxano, el tetrahidrofurano, el 1,2-dimetoxietano, el 1,2-dietoxietano o el anisol o las amidas, tales como la N,N-dimetilformamida, la N,N-dimetilacetamida, la N-metilformanilida, la N-metilpirrolidona o la hexametilfósforotiamida; los alcoholes, tales como el metanol, el etanol, el isopropanol.

El procedimiento (1) del esquema 1 se lleva a cabo en presencia de un agente reductor adecuado. Como tales entran en consideración todos agentes reductores inorgánicos u orgánicos usuales. A estos pertenecen, preferentemente, los hidruros de los metales alcalinotérreos o de los metales alcalinos, tal como, por ejemplo, el hidruro de sodio o los hidruros complejos, tales como, por ejemplo, hidruro de litio y de aluminio, el borohidruro de sodio, el cianoborohidruro de sodio, el hidruro de diisobutilaluminio, el borano, el diborano o los complejos de borano, tal como, por ejemplo, el borano-piridina, los silanos, tal como, por ejemplo, el trietilsilano, los metales, tales como, por ejemplo, el sodio, el litio, el cinc, el hierro o el hidrógeno.

El procedimiento (1) en el esquema 1 se lleva a cabo en presencia de un ácido adecuado o de un ácido de Lewis. Como tales entran en consideración todos los ácidos/ácidos de Lewis empleables usualmente para tales reducciones realizadas por medio de ácidos/ácidos de Lewis. De manera ejemplificativa pueden citarse el ácido clorhídrico, el ácido acético, el ácido trifluoracético, el trifluoruro de boro o los trifluoruros de boro complejos tal como, por ejemplo, el eterato de trifluoruro de boro, el tricloruro de aluminio, el tricloruro de cerio, compuestos del titanio inorgánicos u orgánicos tal como, por ejemplo, el tetracloruro de titanio, el tetraisopropilato de titanio.

El procedimiento (1) en el esquema 1 se lleva a cabo en presencia de un catalizador. De manera ejemplificativa pueden citarse metales o sales metálicas, especialmente metales de transición o sus sales, tales como, por ejemplo, el platino, el paladio, el níquel (níquel Raney), el iridio, el rodio, el osmio, el hierro, el rutenio, el cobalto. Estos metales o bien las sales metálicas pueden estar enlazados o aplicados en caso dado, también, sobre resinas o sobre superficies o bien sobre materiales de soporte (por ejemplo carbones).

Las temperaturas de la reacción en la realización del procedimiento (1) en el esquema 1, pueden variar dentro de amplios límites. En general se trabaja a temperaturas desde 0°C hasta 200°C, preferentemente a temperaturas desde 0°C hasta 150°C.

Cuando se utilice hidrógeno como agentes reductor, la presión en el procedimiento (1) en el esquema 1, puede variar dentro de amplios límites. En general se trabaja a presiones comprendidas entre 1 bar y 300 bares, preferentemente comprendida entre 1 bar y 100 bares.

Para la realización del procedimiento (1) en el esquema 1, se emplean, por mol de educto, en general, desde 0,2 hasta 10 moles, preferentemente desde 0,5 hasta 5 moles del agente reductor.

Como diluyentes para la realización del procedimiento (2) en el esquema 1, entran en consideración todos los disolventes orgánicos inertes. A estos pertenecen, preferentemente, los hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, tales como, por ejemplo, el éter de petróleo, el hexano, el heptano, el ciclohexano, el metilciclohexano, el benceno, el tolueno, el xileno o la decalina; los hidrocarburos halogenados tales como, por ejemplo, el clorobenceno, el diclorobenceno, el diclorometano, el cloroformo, el tetraclorometano, el diclorooctano o el triclorooctano;

184
155

los éteres, tales como el dietiléter, el diisopropiléter, el metil-terc.-butiléter, el metil-terc.-amiléter, el dioxano, el tetrahidrofurano, el 1,2-dimetoxietano, el 1,2-dietoxietano o el anisol o las amidas, tales como la N,N-dimetilformamida, la N,N-dimetilacetamida, la N-metilformanilida, la N-metilpirrolidona o la
5 hexametilfósforotiamida.

El procedimiento (2) en el esquema 1, se lleva a cabo, en caso dado, en presencia de un aceptor de ácido adecuado. Como tales entran en consideración todas las bases inorgánicas u orgánicas usuales. A éstas pertenecen, preferentemente, los hidruros, los hidróxidos, las amidas, los alcoholatos, los acetatos, los carbonatos o los
10 bicarbonatos de los metales alcalinotérreos o de los metales alcalinos, tales como por ejemplo el hidruro de sodio, la amida de sodio, el metilato de sodio, el etilato de sodio, el terc.-butilato de potasio, el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio, el hidróxido de amonio, el acetato de sodio, el acetato de potasio, el acetato de calcio, el acetato de amonio, el carbonato de sodio, el carbonato de potasio, el bicarbonato de
15 potasio, el bicarbonato de sodio o el carbonato de amonio, así como las aminas terciarias, tales como la trimetilamina, la trietilamina, la tributilamina, la N,N-dimetilanilina, la N,N-dimetil-bencilamina, la piridina, la N-metilpiperidina, la N-metilmorfolina, la N,N-dimetilaminopiridina, el diazabicyclooctano (DABCO), el diazabicyclononeno (DBN) o el diazabicycloundeceno (DBU).

20 El procedimiento (2) en el esquema 1 se lleva a cabo en presencia de un agente de halogenación adecuado. Como tales entran en consideración todos los agentes de halogenación empleables usualmente para este tipo de reacciones de halogenación. De manera ejemplificativa pueden citarse los formadores de halogenuro tales como el fosgeno, el tribromuro de fósforo, el tricloruro de fósforo, el pentacloruro de fósforo, el
25 oxiclорuro de fósforo, el cloruro de oxalilo o el cloruro de tionilo; los formadores de

anhídridos tales como el cloroformiato de etilo, el cloroformiato de metilo, el cloroformiato de isopropilo, el cloroformiato de isobutilo o el cloruro de metanosulfonilo; u otros agentes de condensación, tales como el pentóxido de fósforo, el ácido polifosfórico, el N,N'-carbonil diimidazol, la 2-etoxi-N-etoxicarbonil-1,2-
5 dihidroquinolina (EEDQ), la trifenilfosfina/tetracloruro de carbono o el hexafluorofosfato de bromo-tripirrolidinofosfonio.

El procedimiento (2) en el esquema 1 se lleva a cabo, en caso dado, en presencia de un catalizador. De manera ejemplificativa puede citarse 4-dimetilaminopiridina, 1-hidroxi-benzotriazol o dimetilformamida.

10 Las temperaturas de la reacción en la realización del procedimiento (2) en el esquema 1, pueden variar dentro de amplios límites. En general se trabaja a temperaturas desde 0°C hasta 200°C, preferentemente a temperaturas desde 0°C hasta 150°C.

Para la realización del procedimiento (2) en el esquema 1, se emplean, por mol
15 de educto, en general, desde 0,2 hasta 10 moles, preferentemente desde 0,5 hasta 5 moles del agente de halogenación.

Como diluyentes para la realización del procedimiento (3) en el esquema 1, entran en consideración todos los disolventes orgánicos inertes. A estos pertenecen, preferentemente, los hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, tales como,
20 por ejemplo, el éter de petróleo, el hexano, el heptano, el ciclohexano, el metilciclohexano, el benceno, el tolueno, el xileno o la decalina; los hidrocarburos halogenados tales como, por ejemplo, el clorobenceno, el diclorobenceno, el diclorometano, el cloroformo, el tetraclorometano, el dicloroetano o el tricloroetano; los éteres, tales como el dietiléter, el diisopropiléter, el metil-terc.-butiléter, el metil-
25 terc.-amiléter, el dioxano, el tetrahidrofurano, el 1,2-dimetoxietano, el 1,2-

186
157

-86-

dietoxietano o el anisol o las amidas, tales como la N,N-dimetilformamida, la N,N-dimetilacetamida, la N-metilformanilida, la N-metilpirrolidona o la hexametilfósforotiamida.

El procedimiento (3) en el esquema 1, se lleva a cabo, en caso dado, en presencia de una base. Como tales entran en consideración todas las bases inorgánicas u orgánicas usuales. A éstas pertenecen, preferentemente, los hidruros, los hidróxidos, las amidas, los alcoholatos, los acetatos, los carbonatos o los bicarbonatos de los metales alcalinotérreos o de los metales alcalinos, tales como por ejemplo el hidruro de sodio, la amida de sodio, el metilato de sodio, el etilato de sodio, el terc.-butilato de potasio, el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio, el hidróxido de amonio, el acetato de sodio, el acetato de potasio, el acetato de calcio, el acetato de amonio, el carbonato de sodio, el carbonato de potasio, el bicarbonato de potasio, el bicarbonato de sodio o el carbonato de cesio, así como las aminas terciarias, tales como la trimetilamina, la trietilamina, la tributilamina, la N,N-dimetilanilina, la N,N-dimetilbencilamina, la piridina, la N-metilpiperidina, la N-metilmorfolina, la N,N-dimetilaminopiridina, el diazabicyclooctano (DABCO), el diazabicyclononeno (DBN) o el diazabicycloundeceno (DBU).

Las temperaturas de la reacción en la realización del procedimiento (3) en el esquema 1, pueden variar dentro de amplios límites. En general se trabaja a temperaturas desde 0°C hasta 200°C, preferentemente a temperaturas desde 20°C hasta 150°C.

Para la realización del procedimiento (3) en el esquema 1, se emplean, por mol de educto, en general, desde 0,2 hasta 10 moles, preferentemente desde 0,5 hasta 5 moles de un compuesto de la fórmula $H-Z^{3C}$.

Como diluyentes para la realización del procedimiento (4) en el esquema 1,

entran en consideración todos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen, preferentemente, los hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, tales como por ejemplo éter de petróleo, el hexano, el heptano, el ciclohexano, el metilciclohexano, el benceno, el tolueno, el xileno o la decalina; los éteres, tales como dietiléter, el diisopropiléter, el metil-t-butiléter, el metil-terc.-amiléter, el dioxano, el tetrahidrofurano, el 1,2-dimetoxietano, el 1,2-dietoxietano o el anisol; las amidas, tales como la N,N-dimetilformamida, la N,N-dimetilacetamida, la N-metilformanilida, la N-metilpirrolidona o la hexametilfósforotriamida, los sulfóxidos, tal como el dimetilsulfóxido; las sulfonas tal como sulfolano; los alcoholes, tales como el metanol, el etanol, el n- o iso-propanol, el n-, iso-, sec.- o terc.-butanol, el etanodiol, el propano-1,2-diol, el etoxietanol, el metoxietanol, el dietilenglicolmonometiléter, el dietilenglicolmonoetiléter, el trietilenglicol, sus mezclas con agua o el agua pura.

El procedimiento (4) en el esquema 1 se lleva a cabo en presencia de un metal. Como tales entran en consideración preferentemente metales de transición tales como por ejemplo el paladio, el platino, el rodio, el níquel (níquel Raney), el hierro, el cobalto, el rutenio, el iridio, el cinc o el osmio. Los metales pueden estar enlazados en caso dado sobre materiales de soporte, tales como por ejemplo carbones, resinas, zeolitas, sulfatos alcalinos o alcalinotérreos

El procedimiento (4) en el esquema 1 se lleva a cabo en presencia de un agente reductor. Como tales entran en consideración, preferentemente, hidrógeno elemental, sales de formiato, preferentemente sales de formiatos alcalinos, tal como por ejemplo el formiato de sodio, así como también el formiato de amonio o incluso los hidruros metálicos o bien los hidruros metálicos complejos, tales como por ejemplo el hidruro de litio y de aluminio, el borohidruro de sodio.

El procedimiento (4) en el esquema 1 puede llevarse a cabo en presencia de

158
159

-88-

ácidos. Como tales entran en consideración preferentemente ácidos orgánicos, tales como por ejemplo el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido ascórbico, así como también los ácidos minerales, tales como por ejemplo el ácido clorhídrico o el ácido sulfúrico.

5 El procedimiento (4) en el esquema 1 puede llevarse a cabo en presencia de bases. Como tales entran en consideración, preferentemente, bases orgánicas, tal como por ejemplo la piridina, así como también las soluciones acuosas de los hidróxidos de los metales alcalinos o de los metales alcalinotérreos, tales como por ejemplo el hidróxido de sodio o el hidróxido de bario.

10 Las temperaturas de la reacción en la realización del procedimiento (4) en el esquema 1, pueden variar dentro de amplios límites. En general se trabaja a temperaturas desde -80°C hasta 300°C, preferentemente a temperaturas desde 0°C hasta 200°C.

Cuando se utilice hidrógeno elemental, se llevará a cabo el procedimiento (1) en el esquema 1 bajo una presión de hidrógeno comprendida entre 0,5 y 200 bares, preferentemente comprendida entre 1 bar y 100 bares.

Para la realización del procedimiento (4) en el esquema 1, se emplean, por mol de educto, en general, desde 0,8 hasta 1.000 moles, preferentemente desde 1 hasta 500 moles de un agente reductor (formiato de amonio, hidruro, etc).

20 Condiciones de la reacción para los procedimientos (5) hasta (11) del esquema 2:

Como diluyentes para la realización del procedimiento (5), entran en consideración todos los disolventes orgánicos inertes. A estos pertenecen, preferentemente, los hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, tales como, por ejemplo, el éter de petróleo, el hexano, el heptano, el ciclohexano, el metilciclohexano, el benceno, el tolueno, el xileno o la decalina; los éteres, tales como

155
160

diéter, diisopropiléter, metil-t-butiléter, el metil-terc.-amiléter, el dioxano, el tetrahydrofurano, el 1,2-dimetoxietano, el 1,2-dietoxietano o el anisol.

El procedimiento (5) se lleva a cabo en presencia de un compuesto organometálico. Como tales entran en consideración, preferentemente, compuestos
5 orgánicos del litio, tales como el n-, sec.- o terc.-butil-litio, el fenil-litio o el metil-litio.

Las temperaturas de la reacción en la realización del procedimiento (5), pueden variar dentro de amplios límites. En general se trabaja a temperaturas desde -120°C hasta 100°C, preferentemente a temperaturas desde -80°C hasta 20°C.

10 Para la realización del procedimiento (5), se emplean, por mol de educto, en general, desde 0,2 hasta 5 moles, preferentemente desde 0,5 hasta 2 moles de éster de la fórmula $Z^{3-E}-CO_2R^{17}$.

Como diluyentes para la realización del procedimiento (6) entran en consideración todos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen,
15 preferentemente, los hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, tales como, por ejemplo, el éter de petróleo, el hexano, el heptano, el ciclohexano, el metilciclohexano, el benceno, el tolueno, el xileno o la decalina; los hidrocarburos halogenados tales como por ejemplo el clorobenceno, el diclorobenceno, el diclorometano, el cloroformo, el tetraclorometano, el dicloroetano o el tricloroetano;
20 los éteres, tales como el diéter, el diisopropiléter, el metil-t-butiléter, el metil-terc.-amiléter, el dioxano, el tetrahydrofurano, el 1,2-dimetoxietano, el 1,2-dietoxietano o el anisol; las cetonas tales como la acetona, la butanona, la metil-isobutilcetona o la ciclohexanona; los nitrilos, tales como el acetonitrilo, el propionitrilo, el n- o i-butironitrilo o el benzonitrilo; las amidas, tales como la N,N-dimetilformamida, la
25 N,N-dimetilacetamida, la N-metilformanilida, la N-metilpirrolidona o la

160
161

-90-

hexametilfósforotiamida, los sulfóxidos, tal como el dimetilsulfóxido; las sulfonas tal como el sulfolano; los alcoholes, tales como el metanol, el etanol, el n- o iso-propanol, el n-, iso-, sec.- o terc.-butanol, el etanodiol, el propano-1,2-diol, el etoxietanol, el metoxietanol, el dietilenglicolmonometiléter, el dietilenglicolmonoetiléter, el
5 trietilenglicol, sus mezclas con agua o el agua pura.

El procedimiento (6) se lleva a cabo en presencia de un ácido. Como tales entran en consideración, preferentemente, ácidos minerales, tales como, por ejemplo, el ácido clorhídrico, el ácido yodhídrico o el ácido bromhídrico, el ácido sulfúrico o incluso los ácidos orgánicos, por ejemplo el ácido trifluoracético, el ácido
10 trifluormetanosulfónico.

Las temperaturas de la reacción en la realización del procedimiento (6), pueden variar dentro de amplios límites. En general se trabaja a temperaturas desde 0°C hasta 300°C, preferentemente a temperaturas desde 20°C hasta 200°C.

Para la realización del procedimiento (6), se emplean, por mol de educto, en
15 general, desde 0,1 hasta 10.000 moles, preferentemente desde 1 hasta 2.000 moles de ácido.

Como diluyentes para la realización del procedimiento (7) entran en consideración todos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen, preferentemente, los hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, tales como,
20 por ejemplo, el éter de petróleo, el hexano, el heptano, el ciclohexano, el metilciclohexano, el benceno, el tolueno, el xileno o la decalina; los hidrocarburos halogenados tales como por ejemplo el clorobenceno, el diclorobenceno, el diclorometano, el cloroformo, el tetraclorometano, el dicloroetano o el tricloroetano; los éteres, tales como el dietiléter, el diisopropiléter, el metil-t-butiléter, el metil-terc.-
25 amiléter, el dioxano, el tetrahidrofurano, el 1,2-dimetoxietano, el 1,2-dietoxietano o el

162

-91-

anisol; las cetonas tales como la acetona, la butanona, la metil-isobutircetona o la ciclohexanona; los nitrilos, tales como el acetonitrilo, el propionitrilo, el n- o i-butironitrilo o el benzonitrilo; las amidas, tales como la N,N-dimetilformamida, la N,N-dimetilacetamida, la N-metilformanilida, la N-metilpirrolidona o la
5 hexametilfósforotiamida, los sulfóxidos, tal como el dimetilsulfóxido; las sulfonas tal como el sulfolano; los alcoholes, tales como el metanol, el etanol, el n- o iso-propanol, el n-, iso-, sec.- o terc.-butanol, el etanodiol, el propano-1,2-diol, el etoxietanol, el metoxietanol, el dietilenglicolmonometiléter, el dietilenglicolmonoetiléter, el trietilenglicol, sus mezclas con agua o el agua pura.

10 El procedimiento (7) se lleva a cabo en presencia de una base. Como tales entran en consideración, preferentemente, los hidróxidos de los metales alcalinotérreos o de los metales alcalinos, tales como por ejemplo el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio, el hidróxido de amonio.

Las temperaturas de la reacción en la realización del procedimiento (7), pueden
15 variar dentro de amplios límites. En general se trabaja a temperaturas desde 100°C hasta 300°C, preferentemente a temperaturas desde 150°C hasta 250°C.

Para la realización del procedimiento (7), se emplean, por mol de educto, en general, desde 0,2 hasta 5 moles, preferentemente desde 0,5 hasta 3 moles de hidrazina o de hidrato de hidrazina.

20 Como diluyentes para la realización del procedimiento (8), entran en consideración todos los disolventes orgánicos inertes. A estos pertenecen, preferentemente, los hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, tales como, por ejemplo, el éter de petróleo, el hexano, el heptano, el ciclohexano, el metilciclohexano, el benceno, el tolueno, el xileno o la decalina; los éteres, tales como
25 el dietiléter, el diisopropiléter, el metil-t-butiléter, el metil-terc.-amiléter, el dioxano,

162
163

el tetrahydrofurano, el 1,2-dimetoxietano, el 1,2-dietoxietano o el anisol.

El procedimiento (8) se lleva a cabo en presencia de un compuesto organometálico. Como tales entran en consideración, preferentemente, el cloruro, el bromuro o el yoduro de metilmagnesio o el metil-litio.

- 5 Las temperaturas de la reacción en la realización del procedimiento (8), pueden variar dentro de amplios límites. En general se trabaja a temperaturas desde -120°C hasta 200°C, preferentemente a temperaturas desde -80°C hasta 100°C.

- 10 Para la realización del procedimiento (8), se emplean, por mol de educto, en general, desde 0,8 hasta 10 moles, preferentemente desde 1 hasta 5 moles de compuesto organometálico.

- Como diluyentes para la realización del procedimiento (9), entran en consideración todos los disolventes orgánicos inertes. A estos pertenecen, preferentemente, los hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, tales como, por ejemplo, el éter de petróleo, el hexano, el heptano, el ciclohexano, el metilciclohexano, el benceno, el tolueno, el xileno o la decalina; los hidrocarburos halogenados tales como, por ejemplo, el clorobenceno, el diclorobenceno, el diclorometano, el cloroformo, el tetraclorometano, el dicloroetano o el tricloroetano; los éteres, tales como el dietiléter, el diisopropiléter, el metil-t-butiléter, el metil-terc.-amiléter, el dioxano, el tetrahydrofurano, el 1,2-dimetoxietano, el 1,2-dietoxietano o el anisol; las cetonas, tales como la acetona, la butanona, la metil-isobutilcetona o la ciclohexanona; los nitrilos, tales como el acetonitrilo, el propionitrilo, el n- o i-butironitrilo o en benzonitrilo; las amidas, tales como la N,N-dimetilformamida, la N,N-dimetilacetamida, la N-metilformanilida, la N-metilpirrolidona o la hexametilfósforotiamida, los ésteres tales como el acetato de metilo o el acetato de etilo; los sulfóxidos, tal como el dimetilsulfóxido; las sulfonas tal como el sulfolano; los
- 15
- 20
- 25

163
664

-93-

alcoholes, tales como el metanol, el etanol, el n- o iso-propanol, el n-, iso-, sec.- o terc.-butanol, el etanodiol, el propano-1,2-diol, el etoxietanol, el metoxietanol, el dietilenglicolmonometiléter, el dietilenglicolmonoetiléter, sus mezclas con agua o el agua pura.

- 5 El procedimiento (9) se lleva a cabo, en caso dado, en presencia de un ácido. Como tales entran en consideración todos los ácidos inorgánicos y orgánicos así como los ácidos de Lewis, así como también todos los ácidos polímeros. A estos pertenecen, por ejemplo, el cloruro de hidrógeno, el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico, el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido trifluoracético, el ácido metanosulfónico, el ácido trifluormetanosulfónico, el ácido toluenosulfónico, el
- 10 trifluoruro de boro (también como eterato), el tribromuro de boro, el tricloruro de aluminio, el tetracloruro de titanio, el ortotitanato de tetrabutilo, el cloruro de cinc, el cloruro de hierro(III), el pentacloruro de antimonio, los intercambiadores de iones ácidos, arcillas ácidas y el gel de sílice ácido.

- 15 Las temperaturas de la reacción en la realización del procedimiento (9) pueden variar dentro de amplios límites. En general se trabaja a temperaturas desde 0°C hasta 150°C, preferentemente a temperaturas desde 0°C hasta 80°C.

Los procedimientos (9) y (10) pueden llevarse a cabo, también en una reacción *tándem* ("reacción en un solo recipiente")

- 20 Como diluyentes para la realización del procedimiento (10), entran en consideración todos los disolventes orgánicos inertes. A estos pertenecen, preferentemente, hidrocarburos alifáticos o alicíclicos, tales como, por ejemplo, el éter de petróleo, el hexano, el heptano, el ciclohexano, metilciclohexano o decalina; los éteres, tales como el dietiléter, el diisopropiléter, el metil-terc.-butiléter, el metil-terc.-amiléter, el dioxano, el tetrahidrofurano, el 1,2-dimetoxietano o el 1,2-dietoxietano;
- 25

64
163

los alcoholes, tales como el metanol, el etanol, el n- o iso-propanol, el n-, iso-, sec.- o terc.-butanol, el etanodiol, el propano-1,2-diol, el etoxietanol, el metoxietanol, el dietilenglicolmonometiléter, el dietilenglicolmonoetiléter, sus mezclas con agua o el agua pura.

5 El procedimiento (10) se lleva a cabo en presencia de un catalizador. Como tales entran en consideración todos los catalizadores, que sean utilizados usualmente para las hidrogenaciones. De manera ejemplificativa pueden citarse: el níquel Raney, el paladio o el platino, en caso dado sobre un material de soporte, tal como, por ejemplo, el carbónactivo

10 La hidrogenación en el procedimiento (10) puede llevarse a cabo en presencia de hidrógeno en combinación con un catalizador incluso en presencia de trietilsilano.

Las temperaturas de la reacción en la realización del procedimiento (10) pueden variar dentro de amplios límites. En general se trabaja a temperaturas desde 0°C hasta 150°C, preferentemente a temperaturas desde 20°C hasta 100°C.

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

Como diluyentes para la realización del procedimiento (11), entran en consideración todos los disolventes orgánicos inertes. A estos pertenecen, preferentemente, los hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, tales como, por ejemplo, el éter de petróleo, el hexano, el heptano, el ciclohexano, el metilciclohexano, el benceno, el tolueno, el xileno o la decalina; los éteres, tales como el dietiléter, el diisopropiléter, el metil-t-butiléter, el metil-terc.-amiléter, el dioxano, el tetrahidrofurano, el 1,2-dimetoxietano, el 1,2-dietoxietano o el anisol; las amidas, tales como la N,N-dimetilformamida, la N,N-dimetilacetamida, la N-metilformanilida,

20

25

165
166

-95-

la N-metilpirrolidona o la hexametilfósforotiamida; los sulfóxidos, tal como el dimetilsulfóxido; las sulfonas tal como el sulfolano; los alcoholes, tales como el metanol, el etanol, el n- o iso-propanol, el n-, i-, sec.- o terc.-butanol, el etanodiol, el propano-1,2-diol, el etoxietanol, el metoxietanol, el dietilenglicolmonometiléter, el dietilenglicolmonoetiléter, el trietilenglicol, sus mezclas con agua o el agua pura.

El procedimiento (11) se lleva a cabo en presencia de un metal. Como tales entran en consideración metales de transición, tales como, por ejemplo, el paladio, el platino, el rodio, el níquel, el hierro, el cobalto, el rutenio, el iridio o el osmio. Los metales pueden estar enlazados, en caso dado, sobre materiales de soporte, tales como, por ejemplo, carbonos, resinas, zeolitas, sulfatos alcalinos o alcalinotérreos.

El procedimiento (11) se lleva a cabo en presencia de un agente reductor. Como tales entran en consideración hidrógeno elemental, sales de formiato, preferentemente sales de formiatos alcalinos, tales como, por ejemplo, formiato de sodio, así como también formiato de amonio o incluso hidruros metálicos (hidrodeshalogenación).

El procedimiento (11) puede llevarse a cabo en presencia de ácidos. Como tales entran en consideración, preferentemente, los ácidos orgánicos, tales como, por ejemplo, el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido ascórbico, así como también los ácidos minerales, tales como, por ejemplo, el ácido clorhídrico o el ácido sulfúrico.

El procedimiento (11) puede llevarse a cabo en presencia de bases. Como tales entran en consideración, preferentemente, las bases orgánicas, tales como, por ejemplo, la piridina, así como también las soluciones acuosas de los hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos, tales como, por ejemplo el hidróxido de sodio o el hidróxido de bario.

Las temperaturas de la reacción en la realización del procedimiento (11) pueden

variar dentro de amplios límites. En general se trabaja a temperaturas desde -80°C hasta 300°C, preferentemente a temperaturas desde 0°C hasta 200°C.

5 Cuando se utilice hidrógeno elemental, se llevará a cabo el procedimiento (11) bajo una presión de hidrógeno comprendida entre 0,5 y 200 bares, preferentemente comprendida entre 1 bar y 100 bares.

Para la realización del procedimiento (11), se emplean, por mol de educto, en general, desde 0,8 hasta 1.000 moles, preferentemente desde 1 hasta 500 moles de un agente reductor (formiato de amonio, hidruro, etc.).

10 Cuando no se diga otra cosa, se llevará a cabo todos los procedimientos según la invención, en general, bajo presión normal. No obstante es posible, también, trabajar bajo presión mas elevada o a presión mas reducida -en general comprendida entre 0,1 bar y 10 bares-.

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

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

20 Los agentes bactericidas se emplean en la protección de las plantas para combatir Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae y Streptomycetaceae.

Pueden citarse a modo de ejemplo, pero sin ningún carácter limitativo, algunos patógenos de enfermedades fúngicas y bacterianas, que entran dentro de las definiciones generales anteriormente enumeradas:

25 tipos de Xanthomonas, tales como por ejemplo Xanthomonas campestris pv. oryzae;

167
168

-97-

- tipos *Pseudomonas*, tales como por ejemplo *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*;
- tipos de *Erwinia*, tales como por ejemplo *Erwinia amylovora*;
- tipos de *Pythium*, tal como por ejemplo *Pythium ultimum*;
- tipos de *Phytophthora*, tal como por ejemplo *Phytophthora infestans*;
- 5 tipos de *Pseudoperonospora*, tales como por ejemplo *Pseudoperonospora humuli* o *Pseudoperonospora cubensis*;
- tipos de *Plasmopara*, tal como por ejemplo *Plasmopara viticola*;
- tipos de *Bremia*, tal como por ejemplo *Bremia lactucae*;
- tipos de *Peronospora*, tales como por ejemplo *Peronospora pisi* o *P. brassicae*;
- 10 tipos de *Erysiphe*, tal como por ejemplo *Erysiphe graminis*;
- tipos de *Sphaerotheca*, tal como por ejemplo *Sphaerotheca fuliginea*;
- tipos de *Podosphaera*, tal como por ejemplo *Podosphaera leucotricha*;
- tipos de *Venturia*, tal como por ejemplo *Venturia inaequalis*;
- tipos de *Pyrenophora*, tal como por ejemplo *Pyrenophora teres* o *P. graminica*;
- 15 (forma de conidios, *Drechslera*, sinónimo: *Helminthosporium*);
- tipos de *Cochliobolus*, tal como por ejemplo *Cochliobolus sativus*
- (forma de conidios, *Drechslera*, sinónimo: *Helminthosporium*);
- tipos de *Uromyces*, tal como por ejemplo *Uromyces appendiculatus*;
- tipos de *Puccinia*, tal como por ejemplo *Puccinia recondita*;
- 20 tipos de *Sclerotinia*, tal como por ejemplo *Sclerotinia sclerotiorum*;
- tipos de *Tilletia*, tal como por ejemplo *Tilletia caries*;
- tipos de *Ustilago*, tal como por ejemplo *Ustilago nuda* o *Ustilago avenae*;
- tipos de *Pellicularia*, tal como por ejemplo *Pellicularia sasakii*;
- tipos de *Pyricularia*, tal como por ejemplo *Pyricularia oryzae*;
- 25 tipos de *Fusarium*, tal como por ejemplo *Fusarium culmorum*;

168
169

-98-

tipos de *Botrytis*, tal como por ejemplo *Botrytis cinerea*;

tipos de *Septoria*, tal como por ejemplo *Septoria nodorum*;

tipos de *Leptosphaeria*, tal como por ejemplo *Leptosphaeria nodorum*;

tipos de *Cercospora*, tal como por ejemplo *Cercospora canescens*;

5 tipos de *Alternaria*, tal como por ejemplo *Alternaria brassicae*;

tipos de *Pseudocercospora*, tal como por ejemplo *Pseudocercospora herpotrichoides*,

tipos de *Rhizoctonia*, tal como por ejemplo *Rhizoctonia solani*.

Los productos activos según la invención presentan también un potente efecto reforzador en las plantas. Estos son adecuados, por lo tanto, para movilizar las fuerzas de
10 resistencia propias de las plantas contra el ataque de los microorganismos indeseables.

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

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

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

169
179

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

5 Venturia o de Alternaria.

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

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

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

Según la invención, pueden tratarse todas las plantas y las partes de las plantas.

15 Por plantas se entenderá n en este caso todas las plantas y poblaciones de plantas, tales como plantas silvestres desecadas y no desecadas (con inclusión de las plantas de cultivo de origen natural). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que se pueden obtener mediante los métodos convencionales y cultivo y de optimación o por medio de métodos biotecnológicos y de ingeniería genética, con inclusión de las plantas transgénicas y con

20 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

25 rizomas. A las partes de las plantas pertenecen también las cosechas así como material de

170
171

-100-

reproducción vegetativo y generativo, por ejemplo plantones, tubérculos, rizomas, acodos y semillas.

El tratamiento, según la invención, de las plantas y de partes de las plantas con 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, según la invención, pueden emplearse en la protección de los materiales industriales contra el ataque y la destrucción debidos a los microorganismos indeseables.

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

Como microorganismos, que pueden provocar la descomposición o la modificación de los materiales técnicos, pueden citarse a modo de ejemplos bacterias, hongos,

527
172

-101-

levaduras, algas y organismos mucilaginosos. Preferentemente los productos activos según la invención actúan contra hongos, especialmente contra mohos, hongos coloreadores y destructores de la madera (Basidiomycetes) así como contra organismos mucilaginosos y algas.

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

Alternaria, tal como *Alternaria tenuis*,

Aspergillus, tal como *Aspergillus niger*,

Chaetomium, tal como *Chaetomium globosum*,

Coniophora, tal como *Coniophora puetana*,

10 *Lentinus*, tal como *Lentinus tigrinus*,

Penicillium, tal como *Penicillium glaucum*,

Polyporus, tal como *Polyporus versicolor*,

Aureobasidium, tal como *Aureobasidium pullulans*,

Sclerophoma, tal como *Sclerophoma pityophila*,

15 *Trichoderma*, tal como *Trichoderma viride*,

Escherichia, tal como *Escherichia coli*,

Pseudomonas, tal como *Pseudomonas aeruginosa*,

Staphylococcus, tal como *Staphylococcus aureus*.

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

25 Estas formulaciones se preparan de forma conocida, por ejemplo por mezclado de

172
173

-102-

los productos activos con agentes extendedores, es decir disolventes líquidos, gases licuados, que se encuentran a presión y/o materiales de soporte sólidos, en caso dado con empleo de agentes tensioactivos, es decir emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes generadores de espuma. En el caso del empleo de agua como agente extendedor pueden

5 emplearse también disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos entran en consideración fundamentalmente: hidrocarburos aromáticos, tales como xileno, tolueno o alquilnaftalinas, hidrocarburos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetileno o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano o parafinas, por ejemplo

10 fracciones de petróleo, alcoholes, tales como butanol o glicol, así como éteres y ésteres, cetonas tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutylcetona o ciclohexanona, disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido así como agua. Por agentes extendedores o materiales de soporte gaseosos licuados se quieren indicar aquellos que son gaseosos a temperatura normal y bajo presión normal,

15 por ejemplo gases propulsores para aerosol, tales como los hidrocarburos halogenados así como butano, propano, nitrógeno y dióxido de carbono. Como materiales de soporte sólidos entran en consideración, por ejemplo, harinas minerales naturales, tales como caolines, arcillas, talco, cretas, cuarzo, attapulgita, montmorillonita o tierra de diatomáceas y harinas minerales sintéticas, tales como ácido silícico altamente dispersado, óxido de

20 aluminio y silicatos. Como materiales de soporte sólido para granulados entran en consideración: por ejemplo minerales quebrados y fracciones tal como calcita, mármol, pómez, sepiolita, dolomita, así como granulados sintéticos constituidos a partir de harinas inorgánicas y orgánicas así como granulados constituidos a partir de material orgánico tales como serrín, cáscaras de nueces de coco, panochas de maíz y tallos de tabaco.

25 Como agentes emulsionantes y/o generadores de espuma entran en consideración: por

123
174

-103-

ejemplo emulsionantes no iónicos y aniónicos, tales como ésteres de ácidos grasos polioxietilenados, éteres de alcoholes grasos polioxietilenados, por ejemplo alquilaril-poliglicoléter, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, arilsulfonatos, así como hidrolizados de albúmina. Como dispersantes entran en consideración, por ejemplo lejías sulfíticas de

5 lignina y metilcelulosa.

Pueden emplearse en las formulaciones 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

10 aditivos pueden ser aceites minerales y vegetales.

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

15 molibdeno, de cinc.

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

Los productos activos según la invención pueden emplearse como tales o en sus formulaciones también en mezcla de fungicidas, bactericidas, acaricidas, nematocidas o

20 insecticidas conocidos, para ampliar, de este modo, por ejemplo el espectro de actividad o el desarrollo de la resistencia. En muchos casos se obtienen efectos sinérgicos, es decir que la actividad de la mezcla es mayor que la actividad de los componentes individuales.

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

25 **Fungicidas:**

1274
175

- 2-fenilfenol; sulfato de 8-hidroxiquinolina; Acibenzolar-S-metilo; Aldimorph;
Amidoflumet; Ampropylfos; Ampropylfos-potasio; Andoprim; Anilazine;
Azaconazole; Azoxystrobin; Benalaxyl; Benalaxyl-M; Benodanil; Benomyl;
Benthiavalicarb-isopropilo; Benzamacril; Benzamacril-isobutilo; Bilanafos; Binapacryl;
5 Biphenyl; Bitertanol; Blasticidin-S; Bromuconazole; Bupirimate; Buthiobate;
Butylamine; polisulfuro de calcio; Capsimycin; Captafol; Captan; Carbendazim;
Carboxin; Carpropamid; Carvone; Chinomethionat; Chlobenthiazone; Chlorfenazole;
Chloroneb; Chlorothalonil; Chlozolate; Clozylacon; Cyazofamid; Cyflufenamid;
Cymoxanil; Cyproconazole; Cyprodinil; Cyprofuram; Dagger G; Debacarb;
10 Dichlofluanid; Dichlone; Dichlorophen; Diclocymet; Diclomezine; Dicloran;
Diethofencarb; Difenconazole; Diflumetorim; Dimethirimol; Dimethomorph;
Dimoxystrobin; Diniconazole; Diniconazole-M; Dinocap; difenilamina; Dipyrrithione;
Ditalimfos; Dithianon; Dodine; Drazoxolon; Edifenphos; Epoxiconazole; Ethaboxam;
Ethirimol; Etridiazole; Famoxadone; Fenamidone; Fenapanil; Fenarimol;
15 Fenbuconazole; Fenfuram; Fenhexamid; Fenitropan; Fenoxanil; Fenciclonil;
Fenpropidin; Fenpropimorph; Ferbam; Fluazinam; Flubenzimine; Fludioxonil;
Flumetover; Flumorph; Fluoromide; Fluoxastrobin; Fluquinconazole; Flurprimidol;
Flusilazole; Flusulfamide; Flutolanil; Flutriafol; Folpet; Fosetyl-Al; Fosetyl-sodio;
Fuberidazole; Furalaxyl; Furametpyr; Furcarbanil; Furmecyclox; Guazatine;
20 hexaclorobenceno; Hexaconazole; Hymexazol; Imazalil; Imibenconazole; Iminoctadine
triacetato; Iminoctadine tris(albesilato); Iodocarb; Ipconazole; Iprobenfos; Iprodione;
Iprovalicarb; Irumamycin; Isoprothiolane; Isovaledione; Kasugamycin; Kresoxim-
metilo; Mancozeb; Maneb; Meferimzone; Mepanipyrim; Mepronil; Metalaxyl;
Metalaxyl-M; Metconazole; Methasulfocarb; Methfuroxam; Metiram;
25 Metominostrobin; Metsulfovax; Mildiomycin; Myclobutanil; Myclozolin; Natamycin;

45
126

-105-

- Nicobifen; Nitrothal-isopropilo; Noviflumuron; Nuarimol; Ofurace; Orysastrobín;
Oxadixyl; ácido oxolínico; Oxpoconazole; Oxycarboxin; Oxyfenthiin; Paclobutrazol;
Pefurazoate; Penconazole; Pencycuron; Phosdiphen; Phthalide; Picoxystrobín;
Piperalin; Polyoxins; Polyoxorim; Probenazole; Prochloraz; Procymidone;
5 Propamocarb; Propanosine-sodio; Propiconazole; Propineb; Proquinazid;
Prothioconazole; Pyraclostrobín; Pyrazophos; Pyrifenox; Pyrimethanil; Pyroquilon;
Pyroxyfur; Pyrrolnitrine; Quinconazole; Quinoxifen; Quintozene; Simeconazole;
Spiroxamine; Sulfur; Tebuconazole; Tecloftalam; Tecnazene; Tetcyclacis;
Tetraconazole; Thiabendazole; Thicyofen; Thifluzamide; Thiophanate-metilo; Thiram;
10 Tioxymid; Tolclofos-metilo; Tolyfluanid; Triadimefon; Triadimenol; Triazbutil;
Triazoxide; Tricyclamide; Tricyclazole; Tridemorph; Trifloxystrobín; Triflumizole;
Triforine; Triticonazole; Uniconazole; Validamycin A; Vinclozolin; Zineb; Ziram;
Zoxamide; (2S)-N-[2-[4-[[3-(4-clorofenil)-2-propinil]oxi]-3-metoxifenil]etil]-3-metilo-
2-[(metil-sulfonil)amino]-butanoamida; 1-(1-naftalenil)-1H-pirrol-2,5-diona; 2,3,5,6-
15 tetracoloro-4-(metilsulfonil)-piridina; 2-amino-4-metilo-N-fenil-5-tiazolcarboxamida; 2-
cloro-N-(2,3-dihidro-1,1,3-trimetil-1H-inden-4-il)-3-piridincarboxamida; 3,4,5-
tricoloro-2,6-piridindicarbonitrilo; Actinovate; cis-1-(4-clorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-
1-il)-cicloheptanol; 1-(2,3-dihidro-2,2-dimetil-1H-inden-1-il)-1H-imidazol-5-
carboxilato de metilo; carbonato monopotásico; N-(6-metoxi-3-piridinil)-
20 ciclopropanocarboxamida; N-butil-8-(1,1-dimetiletil)-1-oxaspiro[4.5]decan-3-amina;
tetratiocarbonato de sodio; así como sales de cobre y preparaciones de cobre, tales
como mezclas de Bordeaux; hidróxido de cobre; naftenato de cobre; oxiclóruo de
cobre; sulfato de cobre; Cufraneb; óxido de cobre; Mancopper; oxina de cobre.

Bactericidas:

- 25 Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, dimetilditiocarbamato de níquel, Kasugamycin,

176
177

Octhilinon, ácido furanocarboxílico, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, sulfato de cobre y otras preparaciones de cobre.

Insecticidas/ acaricidas/ nematocidas:

1. Inhibidores de acetilcolinaesterasa (AChE)

- 5 1.1 Carbamatos (por ejemplo Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Allyxycarb, Aminocarb, Azamethiphos, Bendiocarb, Benfuracarb, Bufencarb, Butacarb, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Chloethocarb, Coumaphos, Cyanofenphos, Cyanophos, Dimetilan, Ethiofencarb, Fenobucarb, Fenothiocarb, Formetanate, Furathiocarb, Isoprocarb, Metam-sodio, Methiocarb, 10 Methomyl, Metolcarb, Oxamyl, Pirimicarb, Promecarb, Propoxur, Thiodicarb, Thiofanox, Triazamate, Trimethacarb, XMC, Xylylcarb)
- 1.2 Órganofosfatos (por ejemplo Acephate, Azamethiphos, Azinphos (-metilo, -etilo), Bromophos-etilo, Bromfenvinfos (-metilo), Butathiofos, Cadusafos, Carbophenothion, Chlorethoxyfos, Chlorfenvinfos, Chlormephos, Chlorpyrifos (-metilo/-etilo), 15 Coumaphos, Cyanofenphos, Cyanophos, Chlorfenvinfos, Demeton-S-metilo, Demeton-S-metilsulfona, Dialifos, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos/DDVP, Dicrotophos, Dimethoate, Dimethylvinphos, Dioxabenzofos, Disulfoton, EPN, Ethion, Ethoprophos, Etrimfos, Famphur, Fenamiphos, Fenitrothion, Fensulfothion, Fenthion, Flupyrazofos, Fonofos, Formothion, Fosmethilan, Fosthiazate, Heptenophos, 20 Iodofenphos, Iprobenfos, Isazofos, Isafenphos, Isopropyl O-salicylate, Isoxathion, Malathion, Mecarbam, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Mevinphos, Monocrotophos, Naled, Omethoate, Oxydemeton-metilo, Parathion (-metilo/-etilo), Phenthoate, Phorate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phosphocarb, Phoxim, Pirimiphos (-metilo/-etilo), Profenofos, Propaphos, Propetamphos, Prothiofos, 25 Prothoate, Pyraclofos, Pyridaphenthion, Pyridathion, Quinalphos, Sebufos, Sulfotep,

178/77

Sulprofos, Tebupirimfos, Temephos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiometon, Triazophos, Triclorfon, Vamidothion)

2. Moduladores del canal de sodio /bloqueantes del canal de sodio en función de la tensión

- 5 2.1 Piretroides (por ejemplo Acrinathrin, Allethrin (d-cis-trans, d-trans), Beta-Cyfluthrin, Bifenthrin, Bioallethrin, Bioallethrin-S-ciclopentilo-isómero, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bioresmethrin, Chlovaporthrin, Cis-Cypermethrin, Cis-Resmethrin, Cis-Permethrin, Clocythrin, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cypermethrin (alfa-, beta-, teta-, zeta-), Cyphenothrin, DDT, Deltamethrin,
- 10 Empenthrin (isómero 1R), Esfenvalerate, Etofenprox, Fenfluthrin, Fenpropathrin, Fenpyrithrin, Fenvalerate, Flubrocycythrinate, Flucythrinate, Flufenprox, Flumethrin, Fluvalinate, Fubfenprox, Gamma-Cyhalothrin, Imiprothrin, Kadethrin, Lambda-Cyhalothrin, Metofluthrin, Permethrin (cis-, trans-), Phenothrin (isómero 1R-trans), Prallethrin, Profluthrin, Protrifenbute, Pyresmethrin, Resmethrin, RU 15525,
- 15 Silafluofen, Tau-Fluvalinate, Tefluthrin, Terallethrin, Tetramethrin (isómero 1R), Tralomethrin, Transfluthrin, ZXI 8901, Pyrethrins (pyrethrum))

2.2 Oxadiazinas (por ejemplo Indoxacarb)

3. Agonistas/-antagonistas del receptor de la acetilcolina

- 3.1 Cloronicotinilos/ neonicotinoides (por ejemplo Acetamiprid, Clothianidin,
- 20 Dinotefuran, Imidacloprid, Nitenpyram, Nithiazine, Thiacloprid, Thiamethoxam)
- 3.2 Nicotine, Bensultap, Cartap

4. Moduladores del receptor de la acetilcolina

4.1 Spinosinas (por ejemplo Spinosad)

5. Antagonistas del canal de cloruro controlados por GABA

- 25 5.1 Organocloruros ciclodiénicos (por ejemplo Camphechlor, Chlordane, Endosulfan,

178
179

-108-

Gamma-HCH, HCH, Heptachlor, Lindane, Methoxychlor)

5.2 Fiproles (por ejemplo Acetoprole, Ethiprole, Fipronil, Vaniliprole)

6. *Activadores del canal de cloruro*

6.1 Mectinas (por ejemplo Abamectin, Avermectin, Enamectin, Enamectin-benzoato,

5 Ivermectin, Milbemectin, Milbemycin)

7. *Miméticos de la hormona juvenil*

(por ejemplo Diofenolan, Epofenonane, Fenoxycarb, Hydroprene, Kinoprene, Methoprene, Pyriproxifen, Triprene)

8. *Agonistas/disruptores de Ecdyson*

10 8.1 Diacilhidrazinas (por ejemplo Chromafenozide, Halofenozide, Methoxyfenozide, Tebufenozide)

9. *Inhibidores de la biosíntesis de la quitina*

9.1 Benzoilureas (por ejemplo Bistrifluron, Chlofluzuron, Diflubenzuron, Fluazuron, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Lufenuron, Novaluron, Noviflumuron,

15 Penfluron, Teflubenzuron, Triflumuron)

9.2 Buprofezin

9.3 Cyromazine

10. *Inhibidores de la fosforilación oxidante, disruptores de ATP*

10.1 Diafenthuron

20 10.2 Organotinas (por ejemplo Azocyclotin, Cyhexatin, Fenbutatin-óxido)

11. *Desacopladores de la fosforilación oxidante mediante interrupción de gradiente protónico de H*

11.1 Pirroles (por ejemplo Chlorfenapyr)

11.2 Dinitrofenoles (por ejemplo Binapacyrl, Dinobuton, Dinocap, DNOC)

25 12. *Inhibidores del transporte electrónico en el lado I*

130

-109-

- 12.1 METI's (por ejemplo Fenazaquin, Fenpyroximate, Pyrimidifen, Pyridaben, Tebufenpyrad, Tolfenpyrad)
- 12.2 Hydramethylnone
- 12.3 DicofoI
- 5 13. *Inhibidores del transporte electrónico en el lado II*
- 13.1 Rotenone
14. *Inhibidores del transporte electrónico en el lado III*
- 14.1 Acequinocyl, Fluacrypyrim
15. *Disruptores microbianos de la membrana intestinal de los insectos*
- 10 cepas de *Bacillus thuringiensis*
16. *Inhibidores de la síntesis de las grasas*
- 16.1 Ácidos tetránicos (por ejemplo Spiroclufen, Spiromesifen)
- 16.2 Ácidos tetrámicos [por ejemplo carbonato de 3-(2,5-dimetilfenil)-8-metoxi-2-oxo-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-4-il etilo (alias: Carbonic acid, 3-(2,5-dimethylphenyl)-8-methoxy-2-oxo-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl ethyl ester, CAS-Reg.-No.: 382608-10-8) and Carbonic acid, cis-3-(2,5-dimethylphenyl)-8-methoxy-2-oxo-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl ethyl ester (CAS-Reg.-No.: 203313-25-1)]
- 15 17. *Carboxamidas*
- (por ejemplo Flonicamid)
- 20 18. *Agonistas octopaminérgicos*
- (por ejemplo Amitraz)
19. *Inhibidores de la ATPasa estimulados por magnesio*
- (por ejemplo Propargite)
20. *FiIalamidas*
- 25 (por ejemplo N²-[1,1-dimetil-2-(metilsulfonil)etil]-3-yodo-N¹-[2-metil-4-[1,2,2,2-

180
181

tetraflúor-1-(trifluórmetil)etil]fenil]-1,2-bencenodicarboxamida (CAS-Reg.-No.: 272451-65-7))

21. Análogos de la nereistoxina

(por ejemplo Thiocyclam hidrógenooxalato, Thiosultap-sodio)

5 *22. Productos biológicos, hormonas o feromonas*

(por ejemplo Azadirachtin, Bacillus spec., Beauveria spec., Codlemone, Metarrhizium spec., Paecilomyces spec., Thuringiensin, Verticillium spec.)

23. Productos activos con mecanismos de actuación no conocidos o que no son específicos

10 *23.1 Agentes para la gasificación (por ejemplo fosfuro de aluminio, bromuro de metilo, fluoruro de sulfurilo)*

23.2 Inhibidores selectivos de la ingesta (por ejemplo Cryolite, Flonicamid, Pymetrozine)

23.3 Inhibidores del crecimiento de los ácaros (por ejemplo Clofentezine, Etoxazole,

15 *Hexythiazox)*

23.4 Amidoflumet, Benclothiaz, Benzoximate, Bifenazate, Bromopropylate, Buprofezin, Chinomethionat, Chlordimeform, Chlorobenzilate, Chloropicrin, Clothiazoben, Cycloprene, Dicyclanil, Fenoxacrim, Fentrifanil, Flubenzimine, Flufenerim, Flutenzin, Gossyplure, Hydramethylnone, Japonilure, Metoxadiazone,

20 *Petroleum, Piperonyl butoxide, oleato de potasio, Pyridalyl, Sulfluramid, Tetradifon, Tetrasul, Triarathene, Verbutin,*

además el compuesto 3-metil-fenil-propilcarbamato (Tsumacide Z), el compuesto 3-(5-cloro-3-piridinil)-8-(2,2,2-trifluóretil)-8-azabicyclo[3.2.1]octan-3-carbonitrilo (CAS-Reg.-Nr. 185982-80-3) y el correspondiente isómero 3-endo (CAS-Reg.-Nr. 185984-

25 *60-5) (véase la publicación WO-96/37494, WO-98/25923), así como preparados, que*

181
182

contienen extractos vegetales de acción insecticida, nematodos, hongos o virus.

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

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

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

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

182
183

-112-

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

Tal como ya se ha indicado anteriormente, pueden tratarse según la invención todas las plantas y sus partes. En una forma de realización preferente se tratan plantas y variedades de plantas así como sus partes de origen silvestre o que se obtienen por métodos de cultivo biológicos 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 (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. Estas pueden ser variedades, biotipos o genotipos.

Según los tipos de plantas o bien las variedades de las plantas, de su localización y de las condiciones de crecimiento (terreno, clima, 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

183
184

-113-

del efecto de los, productos empleables según la invención, 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 mas allá del efecto esperable propiamente dicho.

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

134
185

colza. Como propiedades ("características") se señalará especialmente la mayor resistencia de las plantas frente a los insectos, arácnidos, nemátodos y caracoles 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") deben señalarse además, especialmente, la mayor resistencia de las plantas frente a los hongos, las bacterias y los virus mediante resistencia adquirida sistémica (SAR), sistemina, fitoalexina, elicitores así como genes de resistencia y proteínas y toxinas expresadas correspondientes. Como propiedades ("características") deben señalarse además, especialmente, la mayor tolerancia de las plantas frente a determinados productos activos herbicidas, por ejemplo imidazolinonas, sulfonilureas, Glyphosate o 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

185
186

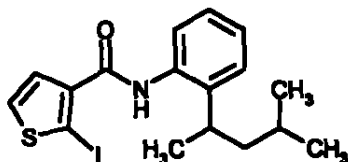
ejemplo maíz). Como plantas resistentes a los herbicidas (cultivadas convencionalmente con relación a la tolerancia a los herbicidas) pueden citarse también las variedades comercializadas para la denominación Clearfield® (por ejemplo maíz). Evidentemente estas manifestaciones son válidas también para 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 de la fórmula general (I) o bien de las mezclas de los productos activos según la invención. Los sectores preferentes, anteriormente citados, en el caso de los productos activos o bien de las mezclas, son válidos también para el tratamiento de estas plantas. Debe señalarse de manera especial el tratamiento de las plantas con los compuestos o bien con las mezclas indicadas especialmente en el presente texto.

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

Ejemplos de obtención

Ejemplo 1

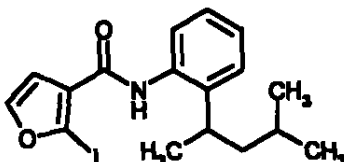


Se combina, bajo gas protector (argón) una solución formada por 516 mg (2,0 mmoles) de ácido 2-yodo-tiofen-3-carboxílico y 300 mg (1,7 mmoles) de 2-(1,3-dimetil-butil)-fenilamina en 10 ml de acetonitrilo, con 0,56 ml (3,38 mmoles) de la N,N-diisopropiletilamina y 1,18 g (2,5 mmoles) del hexafluorofosfato de bromo-tris-pirrolidino-fosfonio (PyBrop). La mezcla de la reacción se agita durante 24 horas a

186
187

temperatura ambiente y se vierte sobre agua para la elaboración, se extrae con acetato de etilo, se seca sobre sulfato de sodio y se concentra en vacío. La cromatografía en columna (gradiente ciclohexano/acetato de etilo) proporciona 150 mg (21 % de la teoría) de la N-[2-(1,3-dimetilbutil)fenil]-2-yodotiofen-3-carboxamida [$\log P$ (pH 2,3) = 4,14].

Ejemplo 2

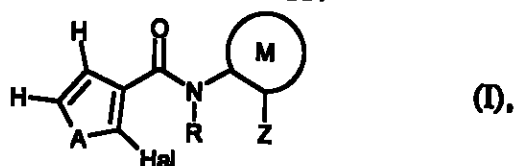


Se combina, bajo gas protector (argón) una solución constituida por 483 mg (2,02 mmoles) de ácido 2-yodo-furan-3-carboxílico y 300 mg (1,7 mmoles) de la 2-(1,3-dimetil-butil)-fenilamina en 10 ml de acetonitrilo, con 0,56 ml (3,38 mmoles) de la N,N-diisopropiletilamina y 1,18 g (2,5 mmoles) del hexafluorofosfato de bromo-tris-pirrolidino-fosfonio (PyBrop). La mezcla de la reacción se agita durante 24 horas a temperatura ambiente y se vierte sobre agua para la elaboración, se extrae con acetato de etilo, se seca sobre sulfato de sodio y se concentra en vacío. La cromatografía en columna (gradiente ciclohexano/acetato de etilo) proporciona 130 mg (18 % de la teoría) de la N-[2-(1,3-dimetilbutil)fenil]-2-yodo-3-furamida [$\log P$ (pH 2,3) = 3,88].

De manera análoga a la de los ejemplos 1 y 2, así como de acuerdo con las indicaciones dadas en la descripción general de los procedimientos de obtención según la invención (a) hasta (h) se obtuvieron también los compuestos de la fórmula (I) citados en la tabla 1 siguiente:

Tabla 1

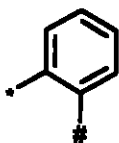
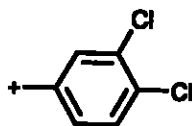
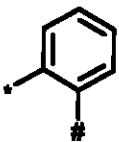
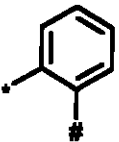
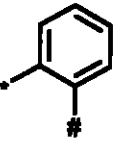
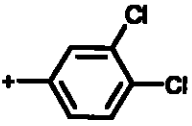
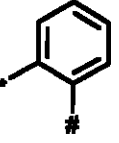
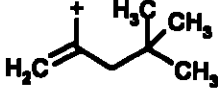
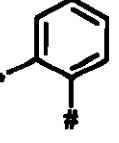
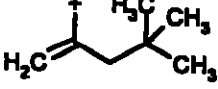
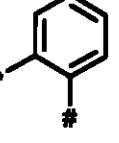
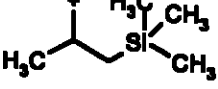
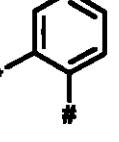
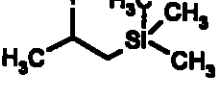
-117-



Nr.	A	Hal	R	M ^{a)}	Z ^{b)}	logP
3	O	I	H			3,72
4	O	I	H			3,58
5	S	I	H			4,57
6	S	I	H			4,42
7	O	I	H			4,16
8	S	I	H			3,93
9	S	I	H			3,82

188
189

-118-

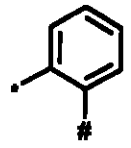
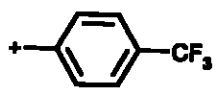
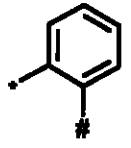
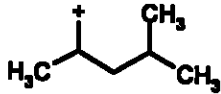
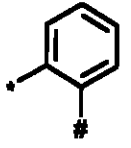
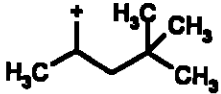
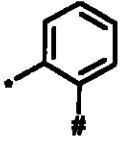
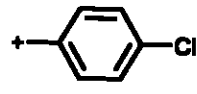
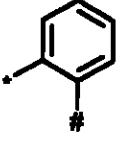
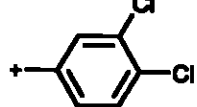
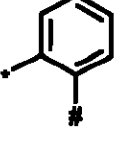
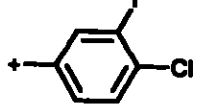
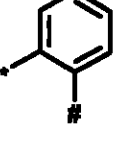
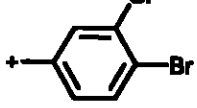
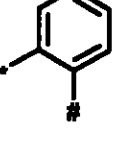
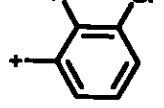
Nr.	A	Hal	R	M ^{a)}	Z ^{b)}	logP
10	O	I	H			3,89
11	O	I	H			3,62
12	S	I	H			3,94
13	S	I	H			4,11
14	S	I	H			4,78
15	O	I	H			4,49
16	O	I	H			4,45
17	S	I	H			4,69

139
190

-119-

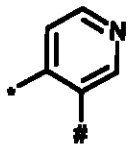
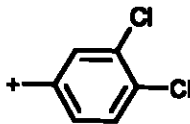
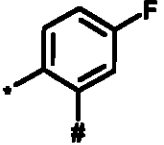
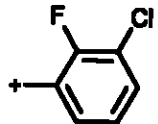
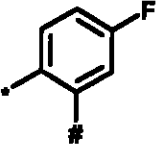
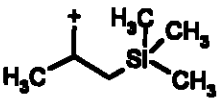
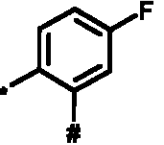
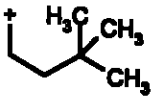
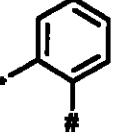
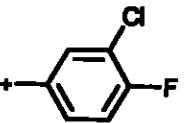
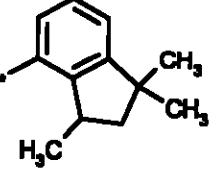
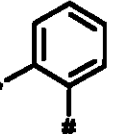
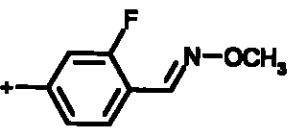
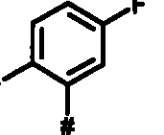
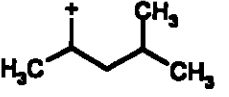
Nr.	A	Hal	R	M ^{a)}	Z ^{b)}	logP
18	S	I	H			4,43
19	S	I	H			4,18
20	S	I	H			4,17
21	S	I	H			4,28
22	S	I	H			3,89
23	S	I	H			4,01
24	S	I	H			4,13
25	S	I	H			3,89

190
191

Nr.	A	Hal	R	M ^{a)}	Z ^{b)}	logP
26	S	I	H		+ 	3,89
27	S	Br	H			4,24
28	S	Br	H			4,51
29	S	Br	H		+ 	3,99
30	S	Br	H		+ 	4,25
31	S	Br	H		+ 	3,91
32	S	I	H		+ 	4,21
33	S	I	H		+ 	3,67

191.
192.

-121-

Nr.	A	Hal	R	M ^{a)}	Z ^{b)}	logP
34	S	I	H			2,20
35	S	I	H			3,69
36	S	I	H			4,67
37	S	I	H			4,16
38	S	I	H			3,79
39	S	I	H			4,09
40	S	I	H			3,79
41	S	I	H			4,17

192
193

-122-

Nr.	A	Hal	R	M ^{a)}	Z ^{b)}	logP
42	S	I	H			4,44
43	S	I	H			4,22
44	S	Br	H			4,30
45	S	Br	H			4,30

El enlace, marcado con „*“ está enlazado con la amida, el enlace, marcado con „#“ está enlazado con el resto Z.

El enlace, marcado con „+“ está enlazado con el resto M.

La determinación de los valores logP se llevó a cabo según la Directiva EEC 79/831 anexo V.A8 mediante HPLC (cromatografía líquida de alta resolución) sobre una columna con inversión de fases (C 18). Temperatura 43°C.

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

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

10

193
194

-123-

sucesivas).

Los valores λ máximos se determinaron por medio de los espectros de UV desde 200 nm hasta 400 nm en los máximos de las señales de cromatografía.

194
195

Ejemplos de aplicación:

Ejemplo A

Ensayo con *Sphaerotheca* (pepino) / protector

Disolvente: 24,5 Partes en peso de acetona.

5 24,5 Partes en peso de dimetilacetamida.

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

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

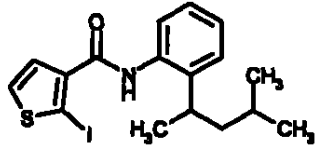
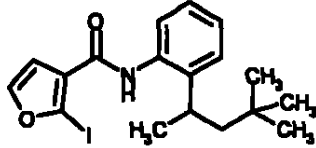
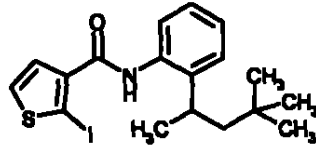
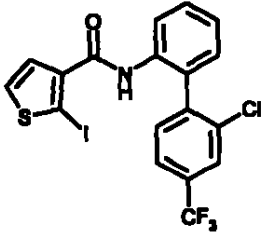
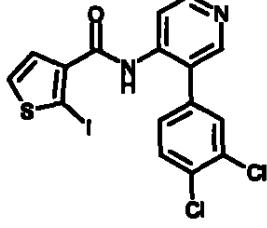
10 Para ensayar la actividad protectora se pulverizan plantas jóvenes con la preparación del producto activo en la cantidad de aplicación indicada. Tras el secado del recubrimiento, aplicado por pulverización, se inoculan las plantas con una suspensión acuosa de esporas de *Sphaerotheca fuliginea*. Las plantas se disponen, a continuación, en el invernadero aproximadamente a 23°C y con una humedad relativa
15 del aire de aproximadamente el 70 %.

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

1915
lab

Tabla A

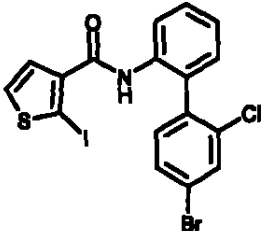
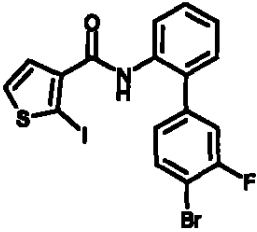
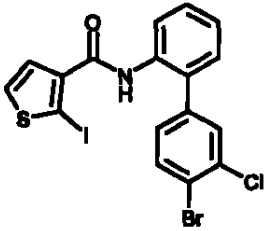
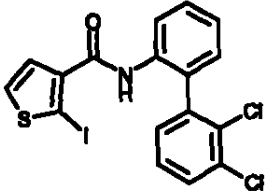
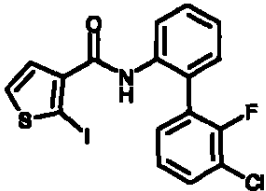
Ensayo con *Sphaerotheca* (pepino) / protector

Producto activo según la invención	Cantidad aplicada de producto activo en g/ha	Grado de actividad en %
	100	98
	100	98
	100	100
	100	100
	100	100

196
197

Tabla A

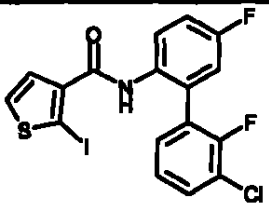
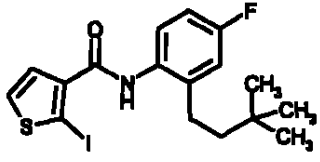
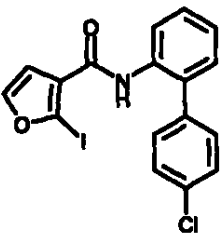
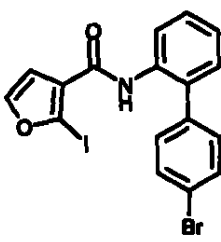
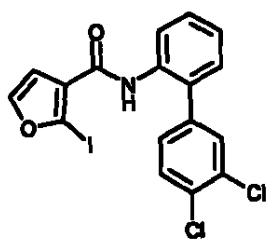
Ensayo con *Sphaerotheca* (pepino) / protector

Producto activo según la invención	Cantidad aplicada de producto activo en g/ha	Grado de actividad en %
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100

1976
198

Tabla A

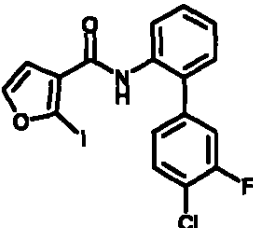
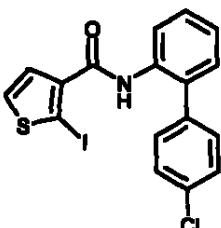
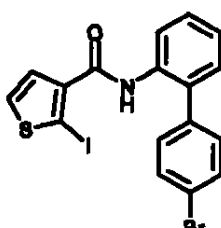
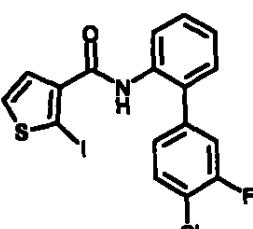
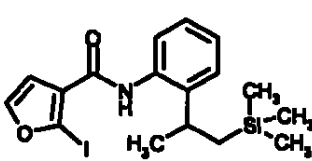
Ensayo con *Sphaerotheca* (pepino) / protector

Producto activo según la invención	Cantidad aplicada de producto activo en g/ha	Grado de actividad en %
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100

188
199

Tabla A

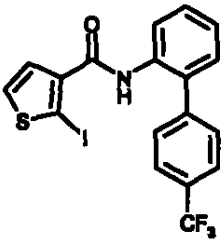
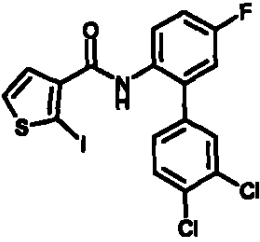
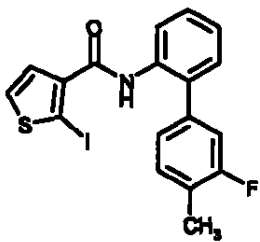
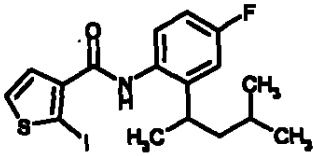
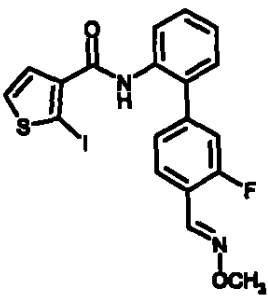
Ensayo con *Sphaerotheca* (peplino) / protector

Producto activo según la invención	Cantidad aplicada de producto activo en g/ha	Grado de actividad en %
	100	98
	100	95
	100	100
	100	98
	100	100

199
200

Tabla A

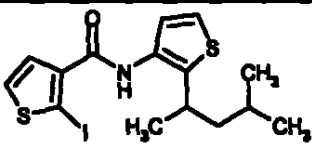
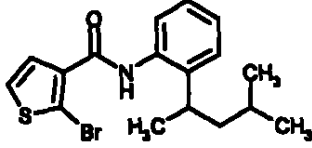
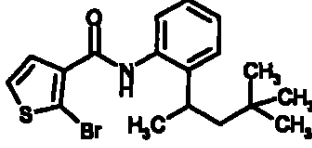
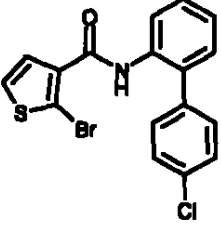
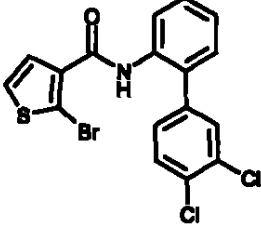
Ensayo con *Sphaerotheca* (pepino) / protector

Producto activo según la invención	Cantidad aplicada de producto activo en g/ha	Grado de actividad en %
	100	93
	100	100
	100	100
	100	97
	100	98

200
201

Tabla A

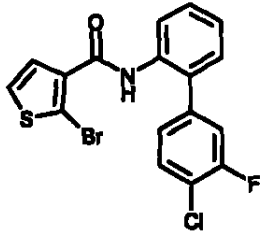
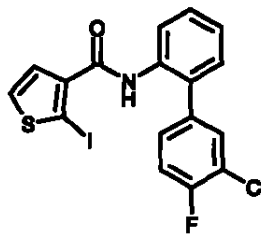
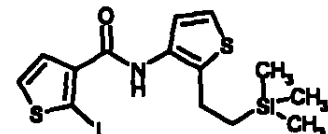
Ensayo con *Sphaerotheca* (pepino) / protector

Producto activo según la invención	Cantidad aplicada de producto activo en g/ha	Grado de actividad en %
	100	92
	100	100
	100	97
	100	100
	100	100

201
202

Tabla A

Ensayo con *Sphaerotheca* (pepino) / protector

Producto activo según la invención	Cantidad aplicada de producto activo en g/ha	Grado de actividad en %
	100	100
	100	100
	100	100

202
203

Ejemplo B

Ensayo con *Venturia* (manzano) / protector

Disolvente: 24,5 Partes en peso de acetona.

24,5 Partes en peso de dimetilacetamida.

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

Para la obtención de una preparación de producto activo conveniente 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 hasta la concentración deseada.

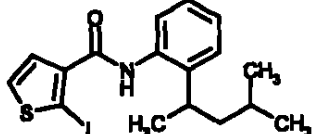
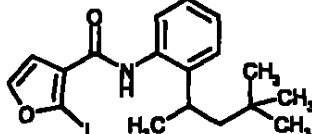
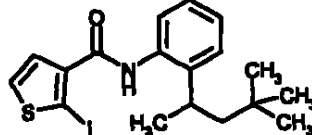
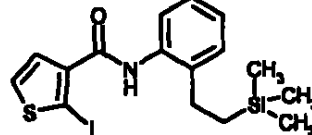
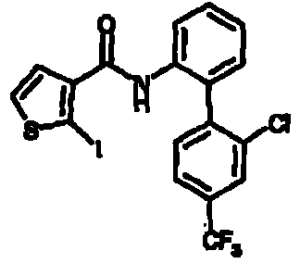
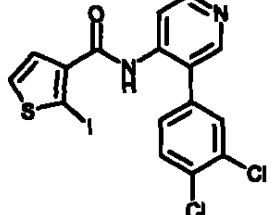
10 Para ensayar la actividad protectora se pulverizan plantas jóvenes con la preparación del producto activo en la cantidad de aplicación indicada. Tras el secado del recubrimiento aplicado por pulverización se inoculan las plantas con una suspensión acuosa de conidios de la antracnosis del manzano *Venturia inaequalis* y permanecen 1 día a 20°C aproximadamente y con una humedad relativa del aire del 100 % en una cabina de incubación.

15 Las plantas se disponen a continuación en el invernadero aproximadamente a 21°C y con una humedad relativa del aire de aproximadamente el 90 %.

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

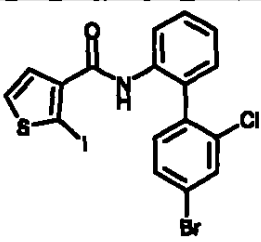
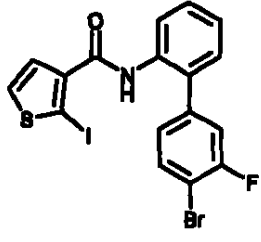
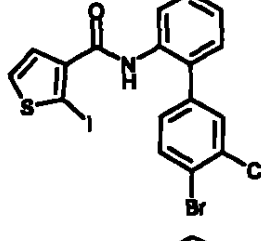
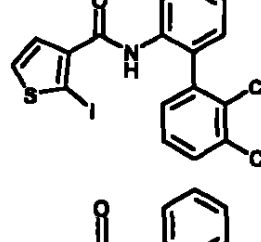
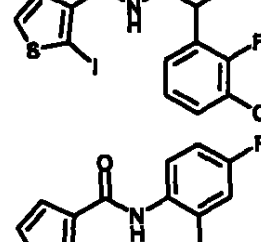
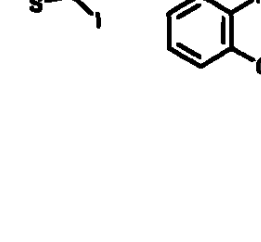
203
201

Tabla B
Ensayo con Venturia (manzano) / protector

Producto activo según el ejemplo	Cantidad aplicada de producto activo en g/ha	Grado de actividad en %
	100	100
	100	94
	100	100
	100	100
	100	97
	100	98

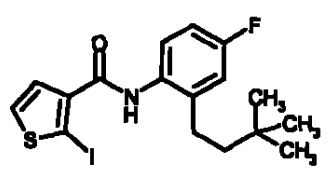
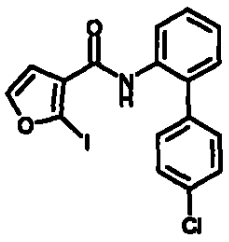
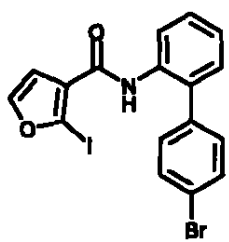
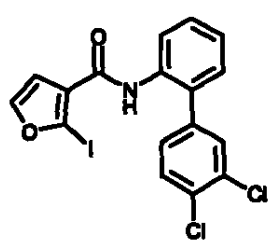
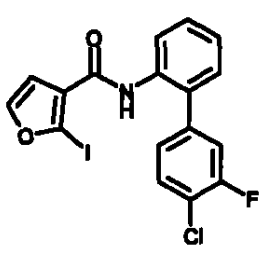
289
203

Tabla B
Ensayo con Venturia (manzano) / protector

Producto activo según el ejemplo	Cantidad aplicada de producto activo en g/ha	Grado de actividad en %
	100	100
	100	100
	100	100
	100	98
	100	89
	100	100

205
206.

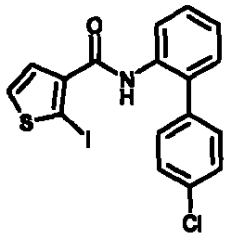
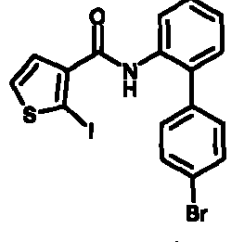
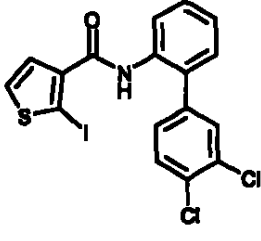
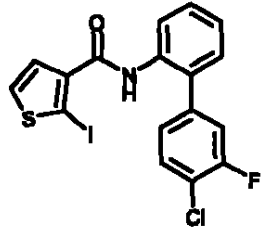
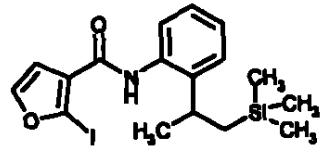
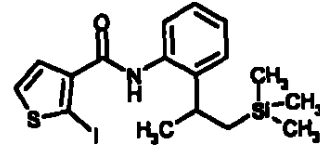
Tabla B
Ensayo con Venturia (manzano) / protector

Producto activo según el ejemplo	Cantidad aplicada de producto activo en g/ha	Grado de actividad en %
	100	100
	100	100
	100	100
	100	99
	100	100

296
297

Tabla B

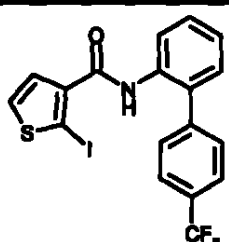
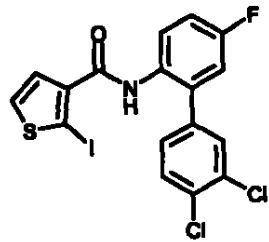
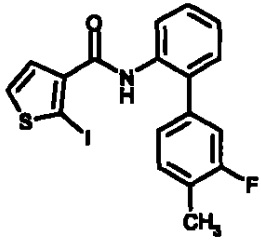
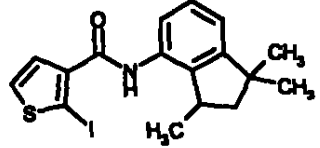
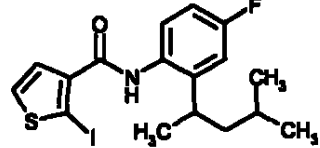
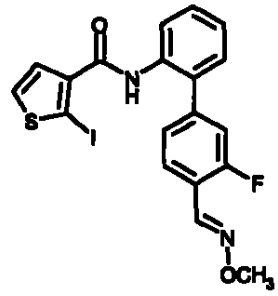
Ensayo con Venturia (manzano) / protector

Producto activo según el ejemplo	Cantidad aplicada de producto activo en g/ha	Grado de actividad en %
	100	100
	100	91
	100	100
	100	100
	100	99
	100	100

207
208

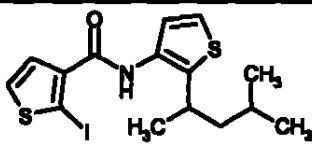
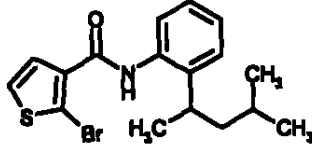
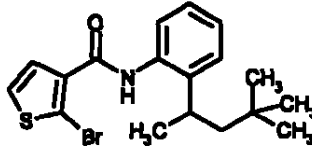
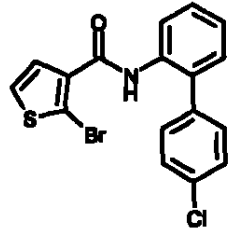
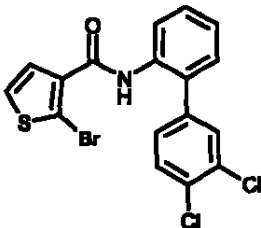
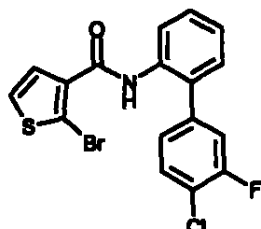
Tabla B

Ensayo con Venturia (manzano) / protector

Producto activo según el ejemplo	Cantidad aplicada de producto activo en g/ha	Grado de actividad en %
	100	99
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100

208
209

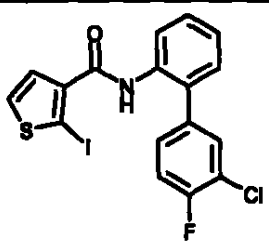
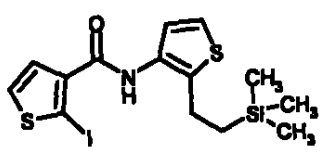
Tabla B
Ensayo con Venturia (manzano) / protector

Producto activo según el ejemplo	Cantidad aplicada de producto activo en g/ha	Grado de actividad en %
	100	100
	100	100
	100	98
	100	100
	100	100
	100	100

2059
210

Tabla B

Ensayo con Venturia (manzano) / protector

Producto activo según el ejemplo	Cantidad aplicada de producto activo en g/ha	Grado de actividad en %
	100	100
	100	100

240
211

Ejemplo C

Ensayo con Botrytis (judías) / protector

Disolvente: 24,5 Partes en peso de acetona.

24,5 Partes en peso de dimetilacetamida.

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

Para la obtención de una preparación de producto activo conveniente 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 hasta la concentración deseada.

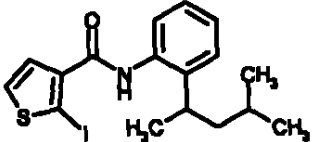
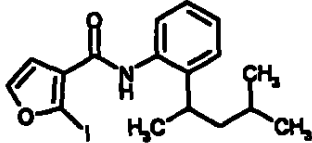
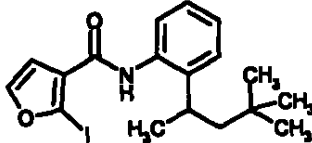
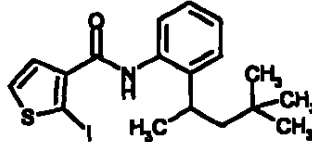
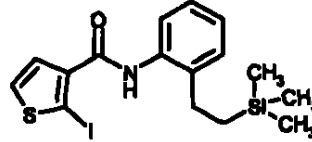
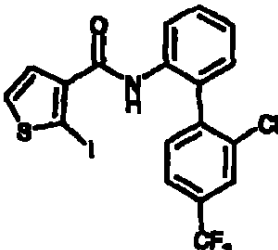
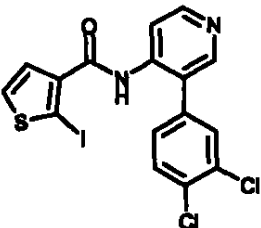
10 Para ensayar la actividad protectora se pulverizan plantas jóvenes con la preparación del producto activo en la cantidad de aplicación indicada. Tras el secado del recubrimiento, aplicado por pulverización, se disponen, sobre cada hoja, 2 trocitos de agar recubiertos con *Botrytis cinerea*. Las plantas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

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

24
212

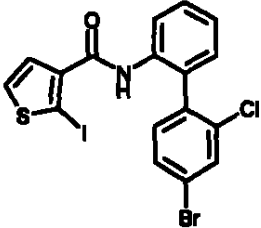
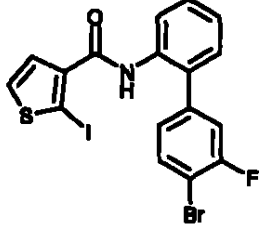
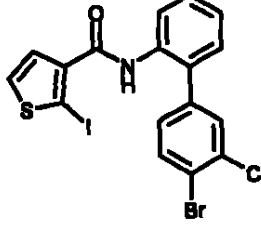
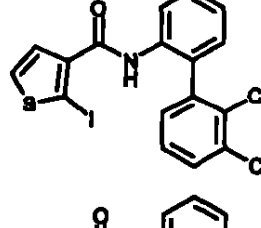
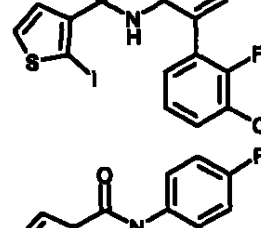
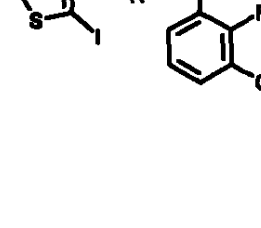
Tabla C

Ensayo con Botrytis (judías) / protector

Producto activo según la invención	Cantidad aplicada de producto activo en g/ha	Grado de actividad en %
	500	100
	500	99
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100

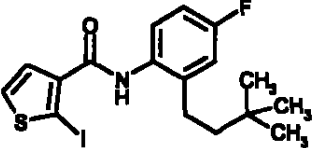
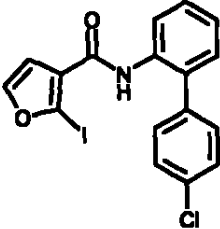
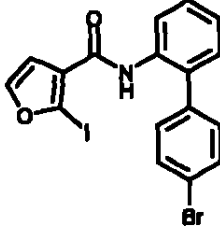
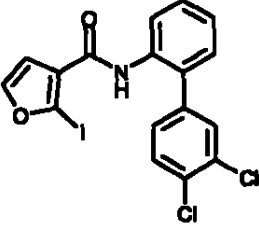
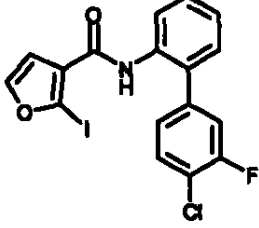
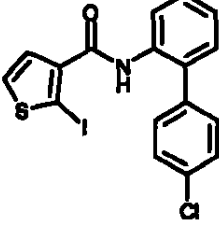
212
213

Tabla C
Ensayo con Botrytis (judías) / protector

Producto activo según la invención	Cantidad aplicada de producto activo en g/ha	Grado de actividad en %
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100

213
214.

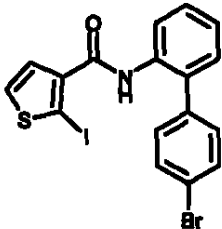
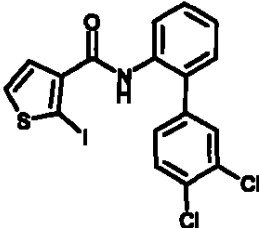
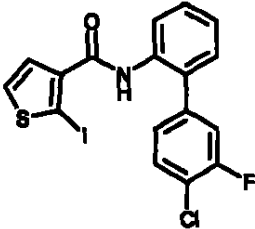
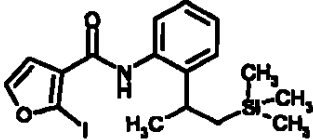
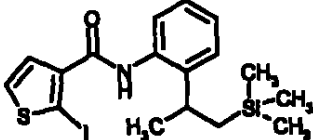
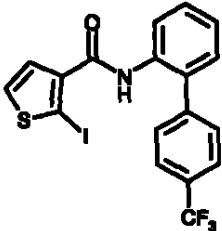
Tabla C
Ensayo con Botrytis (judías) / protector

Producto activo según la invención	Cantidad aplicada de producto activo en g/ha	Grado de actividad en %
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100

244
215

Tabla C

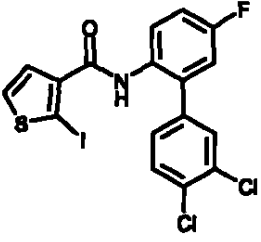
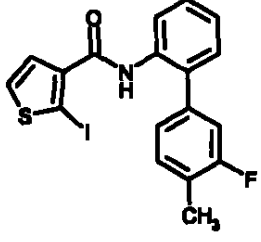
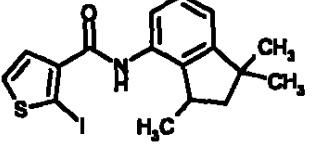
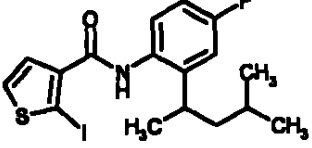
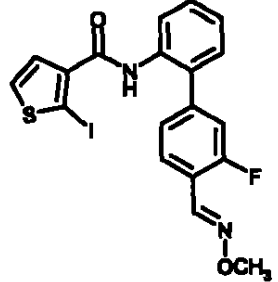
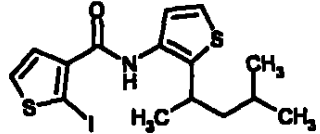
Ensayo con Botrytis (judías) / protector

Producto activo según la invención	Cantidad aplicada de producto activo en g/ha	Grado de actividad en %
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100

215
216

Tabla C

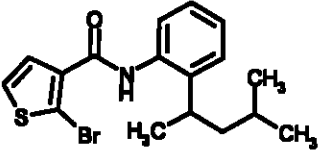
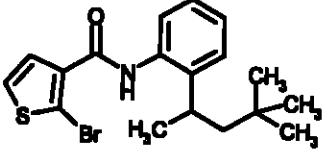
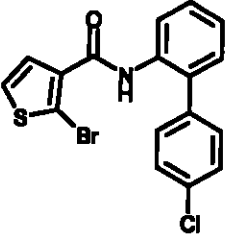
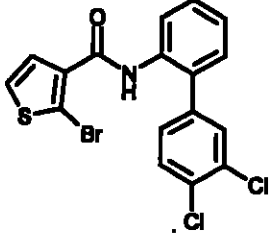
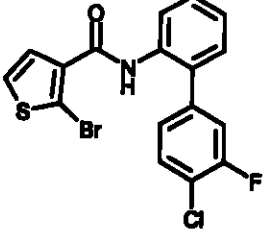
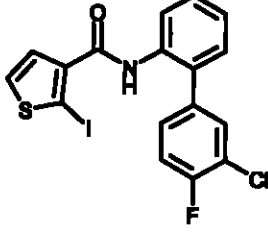
Ensayo con Botrytis (judías) / protector

Producto activo según la invención	Cantidad aplicada de producto activo en g/ha	Grado de actividad en %
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100

246
217

Tabla C

Ensayo con Botrytis (judías) / protector

Producto activo según la invención	Cantidad aplicada de producto activo en g/ha	Grado de actividad en %
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	99

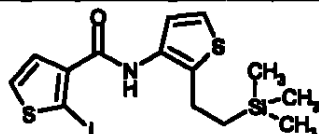
27
218

-147-

Tabla C

Ensayo con Botrytis (judías) / protector

Producto activo según la invención	Cantidad aplicada de producto activo en g/ha	Grado de actividad en %
---------------------------------------	--	-------------------------------



500

100

218
219

Ejemplo D

Ensayo con Puccinia (trigo) / protector

Disolvente: 50 Partes en peso de N,N-dimetilacetamida.

Emulsionante: 1 Parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

- 5 Para la obtención de una preparación de producto activo conveniente 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 hasta la concentración deseada.

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

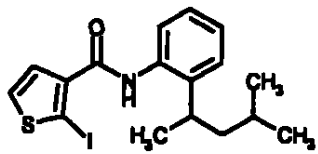
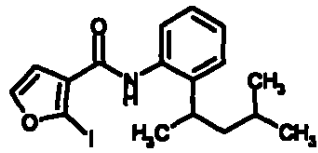
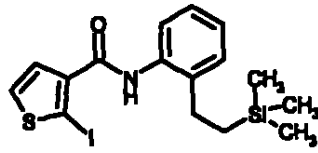
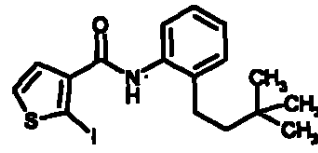
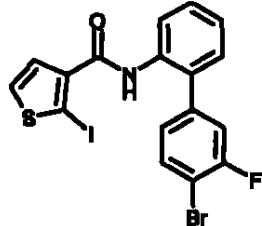
- 15 A continuación se disponen las plantas en un invernadero a una temperatura de aproximadamente 20°C y con una humedad relativa del aire del 80 % para favorecer el desarrollo de las pústulas de la roya.

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

219
220

Tabla D

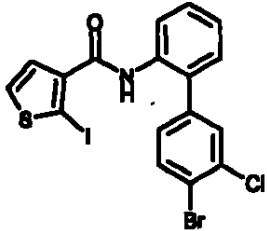
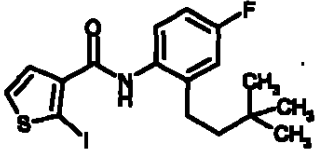
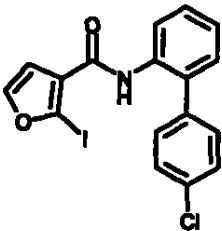
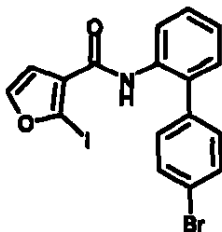
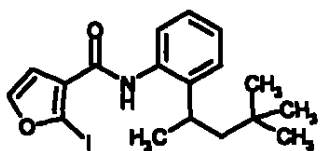
Ensayo con Pucinia (trigo) / protector

Producto activo según la invención	Cantidad aplicada de producto activo en g/ha	Grado de actividad en %
	500	100
	500	100
	500	97
	500	97
	500	100

280
221

Tabla D

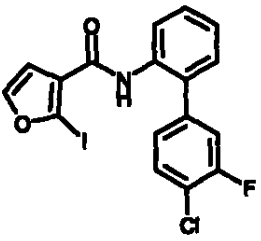
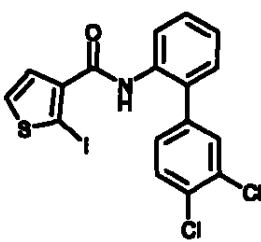
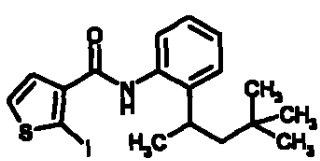
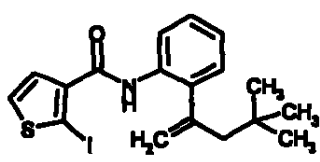
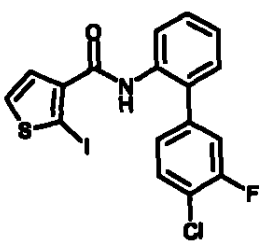
Ensayo con Puccinia (trigo) / protector

Producto activo según la invención	Cantidad aplicada de producto activo en g/ha	Grado de actividad en %
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100

221
222

Tabla D

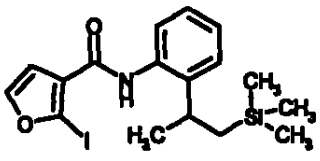
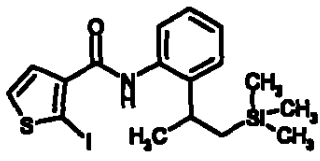
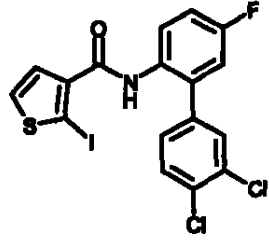
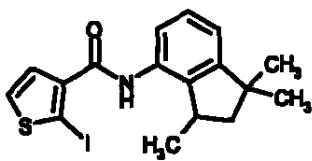
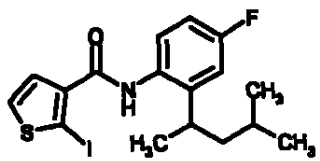
Ensayo con Pucinia (trigo) / protector

Producto activo según la invención	Cantidad aplicada de producto activo en g/ha	Grado de actividad en %
	500	100
	500	100
	500	100
	500	93
	500	94

222
03

Tabla D

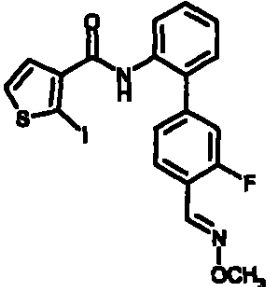
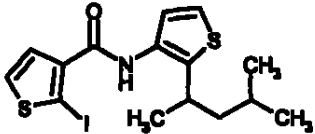
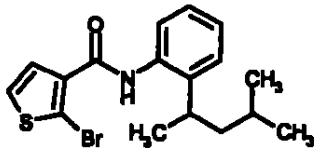
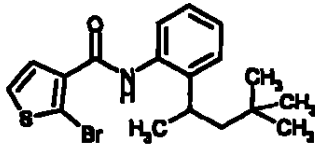
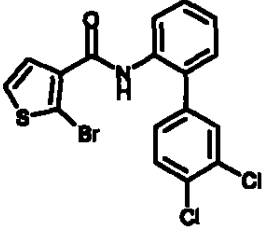
Ensayo con Pucinia (trigo) / protector

Producto activo según la invención	Cantidad aplicada de producto activo en g/ha	Grado de actividad en %
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100

223
224

Tabla D

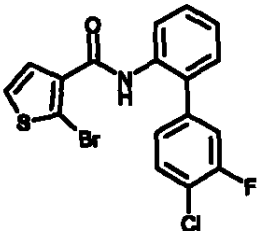
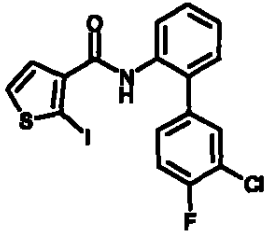
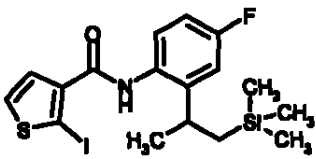
Ensayo con Puccinia (trigo) / protector

Producto activo según la invención	Cantidad aplicada de producto activo en g/ha	Grado de actividad en %
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100

224
225

Tabla D

Ensayo con Puccinia (trigo) / protector

Producto activo según la invención	Cantidad aplicada de producto activo en g/ha	Grado de actividad en %
	500	100
	500	100
	500	100

225
226

Ejemplo E

Ensayo con *Alternaria* (tomate) / protector

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

Emulsionante: 1 Parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

- 5 Para la obtención de una preparación de producto activo conveniente 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 hasta la concentración deseada.

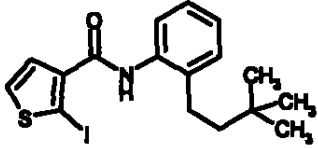
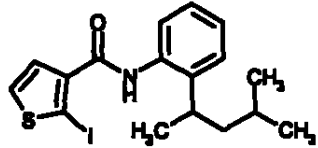
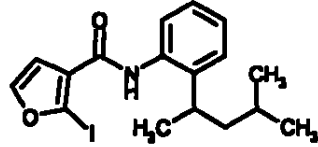
- Para ensayar la actividad protectora se pulverizan plantas jóvenes con la preparación del producto activo en la cantidad de aplicación indicada. Al cabo de 1 día,
10 desde el tratamiento, se inoculan las plantas con una suspensión de esporas de *Alternaria solani* y se dejan reposar a continuación durante 24 horas con una humedad relativa del aire del 100 % y a 20°C. A continuación se dejan las plantas con una humedad relativa del aire del 96 % y a una temperatura de 20°C.

- La evaluación se lleva a cabo a los 7 días desde la inoculación. En este caso 0
15 % significa un grado de actividad, que corresponde al de los controles, mientras que un grado de actividad del 100 % significa que no se ha observado ataque.

226
227

Tabla E

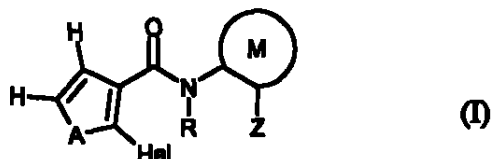
Ensayo con *Alternaria* (tomate) / protector

Producto activo según la invención	Cantidad aplicada de producto activo en g/ha	Grado de actividad en %
	750	94
	750	100
	750	94

227
228

REIVINDICACIONES

1.- 2-Halógenofuril/tienil-3-carboxamidas de la fórmula (I)



en la que

- 5 A significa O (oxígeno) o S (azufre),
 Hal significa halógeno,
 R significa hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alquilsulfinilo con 1 a 6 átomos de carbono, alquilsulfonilo con 1 a 6 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,
 10 cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono; halógenoalquib con 1 a 6 átomos de carbono, halógenoalquiltio con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilsulfinilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógeno-alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenocicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono con,
 15 respectivamente, 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo; formilo, formil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (alquilo con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono; halógeno-
 20 (alquilo con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, halógeno-(alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 13 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo;
 (alquilo con 1 a 8 átomos de carbono)carbonilo, (alcoxi con 1 a 8 átomos de

228
229

carbono)carbonilo, (alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)carbonilo, (cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono)carbonilo; (halógenoalquilo con 1 a 6 átomos de carbono)carbonilo, (halógenoalcoxi con 1 a 6 átomos de carbono)carbonilo, (halógeno-alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)carbonilo, (halógenocicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono)carbonilo con, respectivamente, 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo; o $-C(=O)C(=O)R^1$, $-CONR^2R^3$ o $-CH_2NR^4R^5$,

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

R^2 y R^3 significan, independientemente entre sí, respectivamente, hidrógeno alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono; halógenoalquilo con 1 a 8 átomos de carbono, halógeno-alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenocicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono, con, respectivamente, 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo,

R^2 y R^3 forman, además, junto con el átomo de nitrógeno, con el que están enlazados, un heterociclo saturado con 5 hasta 8 átomos en el anillo substituido, en caso dado una o varias veces, de forma igual o de formas

229
230

diferentes por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, pudiendo contener el heterociclo 1 o 2 heteroátomos más, no contiguos, de la serie formada por oxígeno, azufre o NR⁶,

5 R⁴ y R⁵ significan, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono; halógenoalquilo con 1 a 8 átomos de carbono, halógenocicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono, con, respectivamente, 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo,

10 R⁴ y R⁵ forman, además, junto con el átomo de nitrógeno, con el que están enlazados, un heterociclo saturado, con 5 hasta 8 átomos en el anillo substituido, en caso dado una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, pudiendo contener el heterociclo 1 o 2 heteroátomos más, no contiguos, de la serie formada por oxígeno, azufre o NR⁶,

R⁶ significa hidrógeno o alquilo con 1 a 6 átomos de carbono,

15 M significa un anillo de fenilo, de tiofeno, de piridina, de pirimidina, de piridazina o de pirazina monosustituídos, respectivamente, por R⁷ o significa un anillo de tiazol substituido por R^{7A},

R⁷ significa hidrógeno, flúor, cloro, metilo, iso-propilo, metiltio o trifluórmétilo,

R^{7A} significa hidrógeno, metilo, metiltio o trifluórmétilo,

20 Z significa Z¹, Z², Z³ o Z⁴, donde

Z¹ significa fenilo substituido en caso dado de una hasta cinco veces, de forma igual o de formas diferentes,

Z² significa cicloalquilo o bicicloalquilo substituidos respectivamente, en caso dado, una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes,

25 Z³ significa alquilo con 2 a 20 átomos de carbono insustituído o significa alquilo

230
231

- con 1 a 20 tomos de carbono substituido una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes por halógeno, por alquiltio, por alquilsulfinilo, por alquilsulfonilo, por alcoxi, por alquilamino, por dialquilamino, por halógenoalquiltio, por halógenoalquilsulfinilo, por halógenoalquilsulfonilo, por halógenoalcoxi, por halógenoalquilamino, por halógeno-dialquilamino, por $-\text{SiR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$ y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte cicloalquilo, por su parte, en caso dado, una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes por halógeno y/o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,
- 5
- 10 Z^4 significa alquenilo con 2 a 20 átomos de carbono o alquinilo con 2 a 20 átomos de carbono, substituidos respectivamente, en caso dado, una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes por halógeno, por alquiltio, por alquilsulfinilo, por alquilsulfonilo, por alcoxi, por alquilamino, por dialquilamino, por halógenoalquiltio, por halógenoalquilsulfinilo, por halógenoalquilsulfonilo, por halógenoalcoxi, por halógenoalquilamino, por halógeno-dialquilamino, por $-\text{SiR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$ y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte cicloalquilo, por su parte, en caso dado, una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes por halógeno y/o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,
- 15
- 20 R^8 y R^9 significan, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alquiltio con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o halógenoalquilo con 1 a 6 átomos de carbono,
- 25 R^{10} significa hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 8

231
232

-161-

átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alquiltio con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alquenilo con 2 a 8 átomos de carbono, alquinilo con 2 a 8 átomos de carbono, halógenoalquilo con 1 a 6 átomos de carbono, halógenoalquenilo con 2 a 6 átomos de carbono, halógenoalquinilo con 2 a 6 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono o significa fenilo o fenilalquilo substituidos respectivamente, en caso dado,

o

M y Z significan conjuntamente 1H-2,3-dihidro-inden-4-ilo, 1,3-dihidro2-benzofuran-4-ilo o 1,3-dihidro2-benzotien-4-ilo substituidos respectivamente, en caso dado, de una a tres veces por metilo.

2.- 2-Halógenofuril/fenil-3-carboxamidas de la fórmula (I) según la reivindicación 1, en la que

- A significa O (oxígeno) o S (azufre),
- 15 Hal significa flúor, cloro, bromo o yodo,
- R significa hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alquilsulfinilo con 1 a 4 átomos de carbono, alquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono; halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquiltio con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilsulfinilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógeno-alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, halógenocicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo; formilo, formil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (alquilo con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1

232
233

-162-

- a 3 á tomos de carbono, (alcoxi con 1 a 3 á tomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 á tomos de carbono; halógeno-(alquilo con 1 a 3 á tomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 á tomos de carbono, halógeno-(alcoxi con 1 a 3 á tomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 á tomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 13 á tomos de flúor, de cloro y/o de bromo;
- (alquilo con 1 a 6 á tomos de carbono)carbonilo, (alcoxi con 1 a 4 á tomos de carbono)carbonilo, (alcoxi con 1 a 3 á tomos de carbono-alquilo con 1 a 3 á tomos de carbono)carbonilo, (cicloalquilo con 3 a 6 á tomos de carbono)carbonilo; (halógenoalquilo con 1 a 4 á tomos de carbono)carbonilo, (halógenoalcoxi con 1 a 4 á tomos de carbono)carbonilo, (halógeno-alcoxi con 1 a 3 á tomos de carbono-alquilo con 1 a 3 á tomos de carbono)carbonilo, (halógenocicloalquilo con 3 a 6 á tomos de carbono)carbonilo con, respectivamente, 1 hasta 9 á tomos de flúor, de cloro y/o de bromo; o $-C(=O)C(=O)R^1$, $-CONR^2R^3$ o $-CH_2NR^4R^5$,
- R^1 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 6 á tomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 á tomos de carbono, alcoxi con 1 a 3 á tomos de carbono-alquilo con 1 a 3 á tomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 6 á tomos de carbono; halógenoalquib con 1 a 4 á tomos de carbono, halógenoalcoxi con 1 a 4 á tomos de carbono, halógeno-alcoxi con 1 a 3 á tomos de carbono-alquilo con 1 a 3 á tomos de carbono, halógenocicloalquilo con 3 a 6 á tomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 9 átom os de flúor, de cloro y/o de bromo,
- R^2 y R^3 significan, independientemente entre sí, respectivamente, hidrógeno, alquilo con 1 a 6 á tomos de carbono, alcoxi con 1 a 3 á tomos de carbono-alquilo con 1 a 3 á tomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 6 á tomos de carbono; halógenoalquilo con 1 a 4 á tomos de carbono, halógeno-alcoxi con 1 a 3 á tomos de carbono-alquilo con 1 a 3 á tomos de carbono, halógenocicloalquilo con 3 a 6

283
234

á tomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 9 á tomos de flúor, de cloro y/o de bromo,

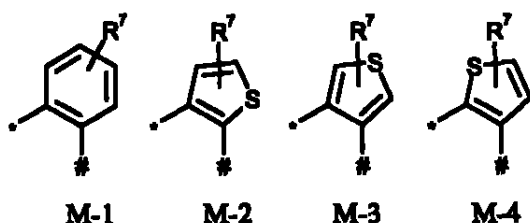
5 R^2 y R^3 forman, además, junto con el átomo de nitrógeno, con el que están enlazados, un heterociclo con 5 o 6 á tomos en el anillo, saturado substituido, en caso dado, de una hasta cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, pudiendo contener el heterociclo 1 o 2 heteroátomos más, no contiguos, de la serie formada por oxígeno, azufre o NR^6 ,

10 R^4 y R^5 significan, independientemente entre sí hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono; halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenocicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo,

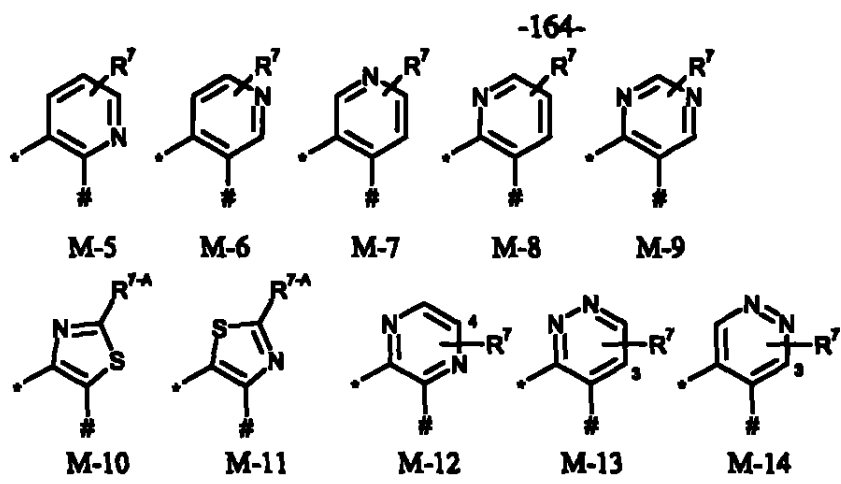
15 R^4 y R^5 forman, además, junto con el átomo de nitrógeno, con el que están enlazados un heterociclo con 5 o 6 átomos en el anillo, saturado, substituido, en caso dado, una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes por halógeno o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, pudiendo contener el heterociclo 1 o 2 heteroátomos más, no contiguos, de la serie formada por oxígeno, azufre o NR^6 ,

20 R^6 significa hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

M significa uno de los ciclos siguientes,



234
235



estando enlazado con la amida el enlace, marcado con „*“, estando enlazado con el resto Z el enlace marcado con „#“,

- 5 R^7 significa hidrógeno, flúor, cloro, metilo, iso-propilo, metiltio o trifluórmétilo,
 R^{7A} significa hidrógeno, metil o trifluórmétilo,
 Z significa Z^1 , Z^2 , Z^3 o Z^4 , donde
 Z^1 significa fenilo sustituido, en caso dado, de una hasta cinco veces, de forma igual o de formas diferentes, eligiéndose los sustituyentes, respectivamente, de la lista W^1 ,
- 10 W^1 significa halógeno, ciano, nitro, amino, hidroxil, formilo, carboxil, carbamoilo, tiocarbamoilo;
 alquilo, hidroxialquilo, oxoalquilo, alcoxi, alcóxialquilo, alquiltioalquilo, dialcoxialquilo, alquiltio, alquilsulfinilo o alquilsulfonilo, respectivamente, de cadena lineal o de cadena ramificada con, respectivamente, 1 hasta 8 átomos de carbono;
 alquenoil o alquenoiloxi, respectivamente, de cadena lineal o de cadena ramificada con, respectivamente, 2 hasta 6 átomos de carbono;
 halógenoalquilo, halógenoalcoxi, halógenoalquiltio, halógenoalquilsulfinilo o halógenoalquilsulfonilo, respectivamente, de cadena lineal o de cadena ramificada
- 20

235
236

- con, respectivamente, 1 hasta 6 átomos de carbono y 1 hasta 13 átomos de halógeno iguales o diferentes;
- halógenoalqueno o halógenoalquenilo, respectivamente, de cadena lineal o de cadena ramificada con, respectivamente, 2 hasta 6 átomos de carbono y 1 hasta 11 átomos de halógeno iguales o diferentes;
- 5 alquilamino, dialquilamino, alquilcarbonilo, alquilcarbonilo, alcóxicarbonilo, alquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo, arilalquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo con 1 hasta 6 átomos de carbono en las respectivas cadenas hidrocarbonadas, alquénilcarbonilo o alquínilcarbonilo, con 2 hasta 6 átomos de carbono en las respectivas cadenas hidrocarbonadas, respectivamente,
- 10 de cadena lineal o de cadena ramificada;
- cicloalquilo o cicloalquilo con, respectivamente, 3 hasta 6 átomos de carbono;
- alqueno con 3 o 4 átomos de carbono, oxialqueno con 2 o 3 átomos de carbono o dioxialqueno con 1 o 2 átomos de carbono, substituidos respectivamente, en caso dado, de una hasta cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes por flúor, por cloro, por oxo, por metilo, por trifluórmethyl o por etilo, doblemente enlazados respectivamente;
- 15 o el agrupamiento $-C(Q^1)=N-Q^2$, donde
- Q^1 significa hidrógeno, hidroxilo o alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono,
- 20 halógenoalquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono y 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo o cicloalquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono y
- Q^2 significa hidroxilo, amino, metilamino, fenilo, bencilo o significa, alquilo o alcóxi con 1 hasta 4 átomos de carbono, substituidos respectivamente, en caso dado, por ciano, por hidroxilo, por alcóxi, por alquiltio, por alquilamino, por dialquilamino o por fenilo, o significa alquénilo o alquínilo con,
- 25

2256
237

- respectivamente, 2 hasta 4 átomos de carbono,
- así como, fenilo, fenoxi, feniltio, benzoilo, benzoileténilo, cinamoilo, heterociclilo o fenilalquilo, fenilalquiloxi, fenilalquiltio, o heterociclilalquilo, con, respectivamente, 1 hasta 3 átomos de carbono en las respectivas partes alquilo, substituidos respectivamente, en caso dado, en la parte amular de una hasta tres veces por halógeno, y/o por alquilo o por alcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono, de cadena lineal o de cadena ramificada,
- 5
- Z²** significa, respectivamente, cicloalquilo o bicicloalquilo con, respectivamente, 3 hasta 10 átomos de carbono, substituidos en caso dado, de una hasta cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes por halógeno y/o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,
- 10
- Z³** significa alquilo con 2 a 20 átomos de carbono insubstituido o significa alquilo con 1 a 20 átomos de carbono substituido una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes, por flúor, por cloro, por bromo, por yodo, por alquiltio con 1 a 6 átomos de carbono, por alquilsulfinilo con 1 a 6 átomos de carbono, por alquilsulfonilo con 1 a 6 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, por alquilamino con 1 a 6 átomos de carbono, por di(alquilo con 1 a 6 átomos de carbono)amino, por halógenoalquiltio con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenoalquilsulfinilo con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenoalquilsulfonilo con 1 a 6 átomos de carbono, halógenoalcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenoalquilamino con 1 a 6 átomos de carbono, por halógeno-di(alquilo con 1 a 6 átomos de carbono)amino, por -SiR^aR^bR¹⁰ y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte cicloalquilo, por su parte, en caso dado, de una hasta cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes por flúor, por cloro, por bromo, por yodo,
- 15
- 20
- 25

237
238

-167-

por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y/o por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

5 **Z⁴** significa alquenilo con 2 a 20 átomos de carbono o alquinilo con 2 a 20 átomos de carbono, substituidos respectivamente, en caso dado, una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes por flúor, por cloro, por bromo, por yodo, por alquiltio con 1 a 6 átomos de carbono, por alquilsulfinilo con 1 a 6 átomos de carbono, por alquilsulfonilo con 1 a 6 átomos de carbono, por alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, por alquilamino con 1 a 6 átomos de carbono, por di(alquilo con 1 a 6 átomos de carbono)amino, por
10 halógenoalquiltio con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenoalquilsulfinilo con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenoalquilsulfonilo con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenmalcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, por halógenoalquilamino con 1 a 6 átomos de carbono, por halógeno-d(alquilo con 1 a 6 átomos de carbono)amino, por -SiR⁸R⁹R¹⁰ y/o por cicloalquilo con 3 a 6
15 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte cicloalquilo, por su parte, en caso dado, de una hasta cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes por flúor, por cloro, por bromo, por yodo, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y/o por halógenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

R⁸ y R⁹ significan, independientemente entre sí, alquilo con 1 a 6 átomos de
20 carbono, alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono o alquiltio con 1 a 3 átomos de carbono-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono,

R¹⁰ significa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 6 átomos de
25 carbono, alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, alquiltio con 1 a 3 átomos de carbono-alquilo con 1 a 3 átomos de

238
239

-168-

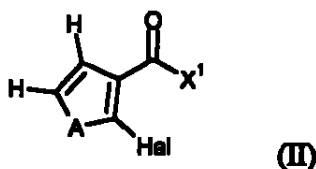
carbono, cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, fenil o bencilo,

o

M y Z significan, conjuntamente 1,1,3-trimetil-1H-2,3-dihidro-inden-4-ilo, 1,3-dimetil-1H-2,3-dihidro-inden-4-ilo, 1,1,3-trimetil-1,3-dihidro-2-benzofuran-4-ilo, 1,3-dimetil-1,3-dihidro-2-benzofuran-4-ilo, 1,1,3-trimetil-1,3-dihidro-2-benzotien-4-ilo o 1,3-dimetil-1,3-dihidro-2-benzotien-4-ilo.

3.- Procedimiento para la obtención de 2-halógenofuril/tienil-3-carboxamidas de la fórmula (I), según la reivindicación 1, caracterizado porque

a) se hace reaccionar derivados de ácidos carboxílicos de la fórmula (II)

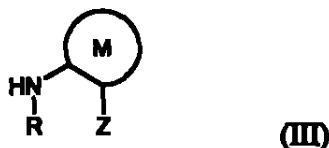


en la que

A y Hal tienen los significados indicados en la reivindicación 1 y

X' significa halógeno o hidroxilo,

con derivados de anilina de la fórmula (III)



en la que

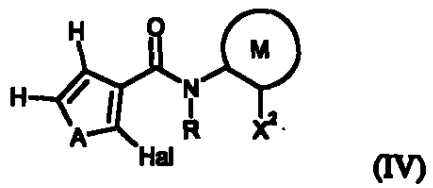
R, M, y Z tienen los significados indicados en la reivindicación 1,

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

b) se hacen reaccionar halógenocarboxamidas de la fórmula (IV)

239
240

-169-

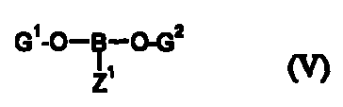


en la que

A, Hal, R y M tienen los significados indicados en la reivindicación 1,

X² significa bromo, yodo o trifluorometilsulfonato,

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



en la que

Z¹ tiene los significados indicados en la reivindicación 1 y

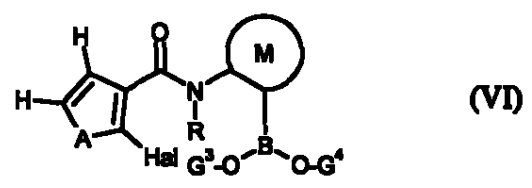
G¹ y G² significan, respectivamente, hidrógeno o conjuntamente significan

10 tetrametiletileno,

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

ácido y en caso dado en presencia de un diluyente, o

c) se hacen reaccionar derivados del ácido borónico de la fórmula (VI)



15 en la que

A, Hal, R y M tienen los significados indicados en la reivindicación 1,

G³ y G⁴ significan, respectivamente, hidrógeno o significan, conjuntamente,

tetrametiletileno,

con derivados de fenilo de la fórmula (VII)



240
241

en la que

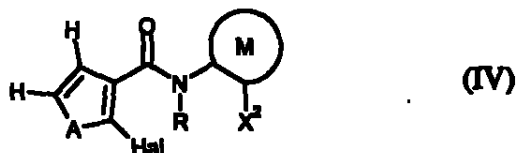
Z¹ tiene los significados indicados en la reivindicación 1 y

X³ significa cloro, bromo, yodo o trifluorometilsulfonato,

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

5 ácido y en caso dado en presencia de un diluyente, o

d) se hacen reaccionar halógenocarboxamidas de la fórmula (IV)



en la que

A, Hal, R y M tienen los significados indicados en la reivindicación 1,

10 X² significa bromo, yodo o trifluorometilsulfonato,

con derivados de fenilo de la fórmula (VII)



en la que

Z¹ tiene los significados indicados en la reivindicación 1 y

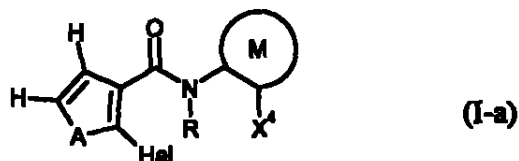
15 X³ significa cloro, bromo, yodo o trifluorometilsulfonato,

en presencia de un catalizador de paladio o de níquel y en presencia de 4,4,4',4',5,5,

5',5'-octametil-2,2'-bis-1,3,2-dioxaborolano, en caso dado en presencia de un agente

aceptor de ácido y en caso dado en presencia de un diluyente, o

e) se hidrogenan 2-halógenofuril/tienil-3-carboxamidas de la fórmula (I-a)



20

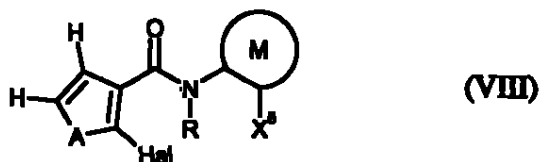
en la que

241
242

A, Hal, R y M tienen los significados indicados en la reivindicación 1,

X⁴ significa alquenilo con 2 a 20 átomos de carbono o alquinilo con 2 a 20 átomos de carbono substituidos respectivamente, en caso dado, una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes por halógeno, por alquiltio, por alquilsulfinilo, por alquilsulfonilo, por alcoxi, por alquilamino, por dialquilamino, por halógenoalquiltio, por halógenoalquilsulfinilo, por halógenoalquilsulfonilo, por halógenoalcoxi, por halógenoalquilamino, por halógeno-dialquilamino, por -SiR⁸R⁹R¹⁰ y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte cicloalquilo, por su parte, en caso dado, por halógeno y/o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, en caso dado en presencia de un diluyente y en caso dado en presencia de un catalizador, o

f) se deshidratan hidroxialquilcarboxamidas de la fórmula (VIII)



15 en la que

A, Hal, R y M tienen los significados indicados en la reivindicación 1,

X⁵ significa hidroxialquilo con 2 a 20 átomos de carbono, substituido en caso dado adicionalmente una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes por halógeno, por alquiltio, por alquilsulfinilo, por alquilsulfonilo, por alcoxi, por alquilamino, por dialquilamino, por halógenoalquiltio, por halógenoalquilsulfinilo, por halógenoalquilsulfonilo, por halógenoalcoxi, por halógenoalquilamino, por halógeno-dialquilamino, por -SiR⁸R⁹R¹⁰ y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte

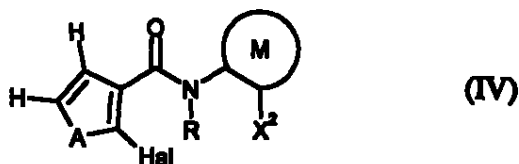
242
243

-172-

cicloalquilo por su parte, en caso dado, por halógeno y/o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

en caso dado en presencia de un diluyente y en caso dado en presencia de un ácido, o

g) se hacen reaccionar halógenocarboxamidas de la fórmula (IV)



5

en la que

A, Hal, R y M tienen los significados indicados en la reivindicación 1,

X² significa bromo, yodo o trifluorometilsulfonato,

con un alquino de la fórmula (IX)

10

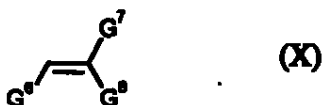


en la que

G⁵ significa alquilo con 2 a 18 átomos de carbono substituido en caso dado una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes por halógeno, por alquiltio, por alquilsulfinilo, por alquilsulfonilo, por alcoxi, por alquilamino, por dialquilamino, por halógenoalquiltio, por halógenoalquilsulfinilo, por halógenoalquilsulfonilo, por halógenoalcoxi, por halógenoalquilamino, por halógeno-dialquilamino, por -SiR⁶R⁹R¹⁰ y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte cicloalquilo, por su parte, en caso dado, por halógeno y/o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

20

o con un alqueno de la fórmula (X)



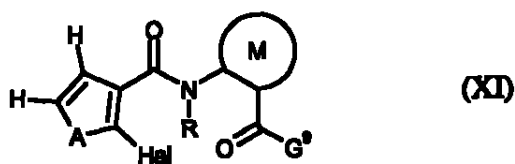
en la que

243
244

G^6 , G^7 y G^8 significan, independientemente entre sí, respectivamente hidrógeno o alquilo sustituido, en caso dado, una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno, por alquiltio, por alquilsulfinilo, por alquilsulfonilo, por alcoxi, por alquilamino, por dialquilamino, por halógenoalquiltio, por halógenoalquilsulfinilo, por halógenoalquilsulfonilo, por halógenoalcoxi, por halógenoalquilamino, por halógeno-dialquilamino, por $-SiR^9R^9R^{10}$ y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte cicloalquilo, por su lado, en caso dado por halógeno y/o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y el número total de los átomos de carbono de la parte de la molécula de cadena abierta (sin los substituyentes) no sobrepase el número 20,

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

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



15

en la que

A, Hal, R y M tienen los significados indicados en la reivindicación 1,

G^9 significa hidrógeno o alquilo con 1 a 18 átomos de carbono sustituido, en caso dado una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno, por alquiltio, por alquilsulfinilo, por alquilsulfonilo, por alcoxi, por alquilamino, por dialquilamino, por halógenoalquiltio, por halógenoalquilsulfinilo, por halógenoalquilsulfonilo, por halógenoalcoxi, por halógenoalquilamino, por halógeno-dialquilamino, por $-SiR^9R^9R^{10}$ y/o por

20

241
245

cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte cicloalquilo, por su lado, en caso dado, por halógeno y/o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

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



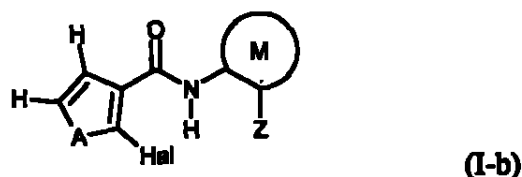
en la que

G^{10} significa alquilo con 1 a 18 átomos de carbono substituido en caso dado una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno, por alquiltio, por alquilsulfinilo, por alquilsulfonilo, por alcoxi, por alquilamino, por
10 dialquilamino, por halógenoalquiltio, por halógenoalquilsulfinilo, por halógenoalquilsulfonilo, por halógenoalcoxi, por halógenoalquilamino, por halógeno-dialquilamino, por $-SiR^8R^9R^{10}$ y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte cicloalquilo, por su lado, en caso dado, por halógeno y/o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

15 Px significa un agrupamiento $-P^+(C_6H_5)_3 Cl^-$, $-P^+(C_6H_5)_3 Br^-$, $-P^+(C_6H_5)_3 I^-$, $-P(=O)(OCH_3)_3$ o $-P(=O)(OC_2H_5)_3$,

en caso dado en presencia de un diluyente, o

i) se hacen reaccionar 2-halógenofuril/tienil-3-carboxamidas de la fórmula (I-b)



20 en la que

A, Hal, R, M y Z tienen los significados indicados en la reivindicación 1, con halogenuros de la fórmula (XIII)



245
246

en la que

- R^a** significa alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alquilsulfinilo con 1 a 6 átomos de carbono, alquilsulfonilo con 1 a 6 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono; halógenoalquib con 1 a 6 átomos de carbono, halógenoalquiltio con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilsulfinilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógeno-alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenocicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono con, respectivamente, 1 a 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo; formilo, formil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (alquilo con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono; halógeno-(alquilo con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, halógeno-(alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono con, respectivamente, 1 a 13 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo;
- (alquilo con 1 a 8 átomos de carbono)carbonilo, (alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono)carbonilo, (alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)carbonilo, (cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono)carbonilo; (halógenoalquilo con 1 a 6 átomos de carbono)carbonilo, (halógenoalcoxi con 1 a 6 átomos de carbono)carbonilo, (halógeno-alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)carbonilo, (halógenocicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono)carbonilo con, respectivamente, 1 a 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo; o

246
247



teniendo R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 los significados indicados en la reivindicación 1,

X^6 significa cloro, bromo o yodo,

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

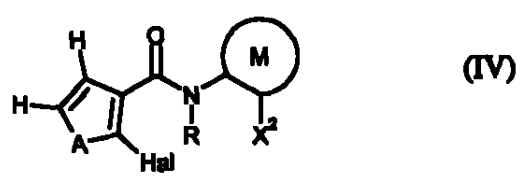
5 4.- Agentes para la lucha contra los microorganismos indeseables, caracterizados porque tienen un contenido en al menos una 2-halógenofuril/tienil-3-carboxamida de la fórmula (I), según la reivindicación 1, junto a agentes extendedores y/o productos tensioactivos.

10 5.- Empleo de las 2-halógenofuril/tienil-3-carboxamidas de la fórmula (I), según la reivindicación 1, para la lucha contra los microorganismos indeseables.

6.- Procedimiento para la lucha contra los microorganismos indeseables, caracterizado porque se aplican 2-halógenofuril/tienil-3-carboxamidas de la fórmula (I), según la reivindicación 1, sobre los microorganismos y/o sobre su medio ambiente.

15 7.- Procedimiento para la obtención de agentes para la lucha contra los microorganismos indeseables, caracterizado porque se mezclan 2-halógenofuril/tienil-3-carboxamidas de la fórmula (I), según la reivindicación 1, con agentes extendedores y/o con productos tensioactivos.

8.- Halógenocarboxamidas de la fórmula (IV),



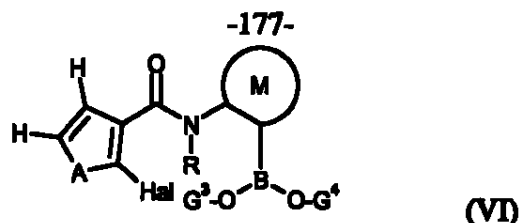
20 en la que

A, Hal, R y M tienen los significados indicados en la reivindicación 1,

X^2 significa bromo o yodo.

9.- Derivados del ácido borónico de la fórmula (VI)

2477
2418



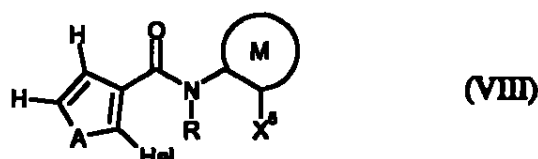
en la que

A, Hal, R y M tienen los significados indicados en la reivindicación 1,

G³ y G⁴ significan, respectivamente, hidrógeno, conjuntamente, significan

5 tetrametiletileno.

10.- Hidroxialquilcarboxamidas de la fórmula (VIII)



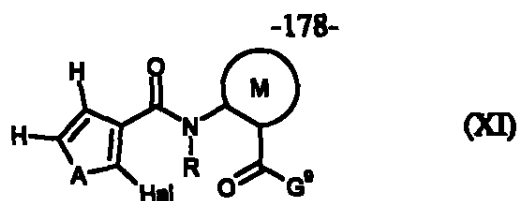
en la que

A, Hal, R y M tienen los significados indicados en la reivindicación 1,

10 X⁹ significa hidroxialquilo con 2 a 20 átomos de carbono, substituido en caso
dado adicionalmente una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes
por halógeno, por alquiltio, por alquilsulfinilo, por alquilsulfonilo, por alcoxi,
por alquilamino, por dialquilamino, por halógenoalquiltio, por
halógenoalquilsulfinilo, por halógenoalquilsulfonilo, por halógenoalcoxi, por
15 halógenoalquilamino, por halógeno-dalquilamino, por -SiR⁹R⁹R¹⁰ y/o por
cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte
cicloalquilo por su parte, en caso dado, por halógeno y/o por alquilo con 1 a 4
átomos de carbono.

11.- Cetonas de la fórmula (XI)

248
249



en la que

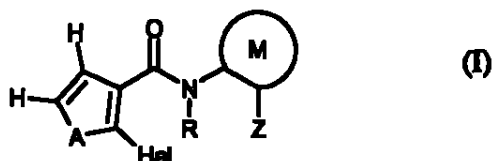
A, Hal, R y M tienen los significados anteriormente indicados,

- 5 G^9 significa hidrógeno o alquilo con 1 a 18 átomos de carbono sustituido, en caso dado una o varias veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno, por alquiltio, por alquilsulfinilo, por alquilsulfonilo, por alcoxi, por alquilamino, por dialquilamino, por halógenoalquiltio, por halógenoalquilsulfinilo, por halógenoalquilsulfonilo, por halógenoalcoxi, por halógenoalquilamino, por halógeno-dalquilamino, por $-SiR^8R^9R^{10}$ y/o por
- 10 cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo estar substituida la parte cicloalquilo, por su lado, en caso dado, por halógeno y/o por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

249
250

-179-
RESUMEN

Nuevas 2-halógenofuril/lenil-3-carboxamidas de la fórmula (I)



en la que

- 5 A, Hal, R, M y Z tienen los significados indicados en la descripción, varios procedimientos para la obtención de estos productos y su empleo para la lucha contra los microorganismos indeseables, así como nuevos productos intermedios y su obtención.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/000629

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D333/38 C07D307/68 A01N43/08 A01N43/10

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

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, 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.
P, A	WO 2005/004606 A (BAYER CROPSCIENCE AG; DUNKEL, RALF; ELBE, HANS-LUDWIG; HARTMANN, BENOI) 20 January 2005 (2005-01-20) Seite 63, Verbindung I-8-40. claims 1-21	1-11
X	WO 02/08197 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; ELBE, HANS-LUDWIG; RIECK, HEIKO; DUNKEL, RAL) 31 January 2002 (2002-01-31) cited in the application the whole document -/-	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubt on priority claims or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (see specification)
- "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
- "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 May 2005

Date of mailing of the international search report

06/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. Box 5516 Patentstr. 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2340, Tx. 31 651 epo nl
Fax (+31-70) 340-2616

Authorized officer

Von Daacke, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/000629

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2002, no. 02, 2 April 2002 (2002-04-02) & JP 2001 302605 A (SUMITOMO CHEM CO LTD), 31 October 2001 (2001-10-31) cited in the application Seite 24 - 27; Strukturen A6 und A8. abstract	1-7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 11, 29 November 1996 (1996-11-29) & JP 08 176112 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 9 July 1996 (1996-07-09) cited in the application the whole document	1-7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 453 (C-0764), 28 September 1990 (1990-09-28) & JP 02 178259 A (TOKUYAMA SODA CO LTD), 11 July 1990 (1990-07-11) Seite 454, Beispiel 38. abstract	1-7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 197 (C-0712), 23 April 1990 (1990-04-23) & JP 02 040374 A (SUMITOMO CHEM CO LTD), 9 February 1990 (1990-02-09) Beispiel 5. abstract	1-7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 109 (C-0695), 28 February 1990 (1990-02-28) & JP 01 313402 A (MITSUBISHI KASEI CORP), 18 December 1989 (1989-12-18) Beispiele 9,11,17 und 18. abstract	1-7
A	WO 2004/005242 A (BAYER CROPSCIENCE AG; ELBE, HANS-LUDWIG; RIECK, HEIKO; DUNKEL, RALF; R) 15 January 2004 (2004-01-15) the whole document	1-11
A	WO 03/010149 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; ELBE, HANS-LUDWIG; RIECK, HEIKO; DUNKEL, RAL) 6 February 2003 (2003-02-06) the whole document	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

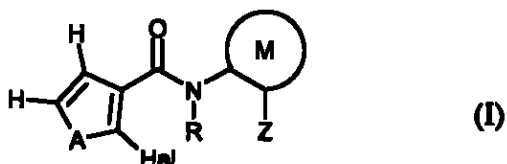
PCT/EP2005/000629

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005004606 A	20-01-2005	WO 2005004606 A2	20-01-2005
WO 0208197 A	31-01-2002	DE 10122447 A1	18-04-2002
		AU 7848001 A	05-02-2002
		BR 0112676 A	24-06-2003
		CN 1444564 A	24-09-2003
		WO 0208197 A1	31-01-2002
		EP 1305292 A1	02-05-2003
		HU 0301661 A2	28-08-2003
		JP 2004504383 T	12-02-2004
		PL 360081 A1	06-09-2004
		US 2004039043 A1	26-02-2004
		ZA 200300633 A	12-02-2004
JP 2001302605 A	31-10-2001	NONE	
JP 08176112 A	09-07-1996	NONE	
JP 02178259 A	11-07-1990	JP 2512542 B2	03-07-1996
JP 02040374 A	09-02-1990	NONE	
JP 01313402 A	18-12-1989	JP 2582863 B2	19-02-1997
WO 2004005242 A	15-01-2004	DE 10229595 A1	15-01-2004
		AU 2003245975 A1	23-01-2004
		BR 0312407 A	26-04-2005
		CA 2491368 A1	15-01-2004
		WO 2004005242 A1	15-01-2004
		EP 1519913 A1	06-04-2005
WO 03010149 A	06-02-2003	DE 10136065 A1	13-02-2003
		BR 0211482 A	17-08-2004
		CN 1533380 A	29-09-2004
		WO 03010149 A1	06-02-2003
		EP 1414803 A1	06-05-2004
		HU 0401478 A2	29-11-2004
		JP 2005501044 T	13-01-2005
		MX PA04000622 A	20-04-2004
		PL 365036 A1	27-12-2004
		US 2004204470 A1	14-10-2004
		ZA 200400434 A	21-01-2005

(21) N° de solicitud:	(51) Int Cl: C07D 333/38
22) Fecha de solicitud:	(71) Solicitante(s) BAYER CROPS SCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT
(30) Prioridad (31) No. Prioridad (32) Fecha (33) País 16 2004 005 785.0 06/02/2004 DE	(72) Inventor(es) RALF DUNKEL Y OTROS
	(74) Apoderado: EMILIO FERRERO
(85) Fecha límite inicio fase nacional: (86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud: 22/01/2005 No. de solicitud PCT/EP2005/000629	(87) Publicación Internacional Fecha: 18/08/2005 N° publicación: WO 2005/075452 A1
(54) Título: 2-HALÓGENOFURIL/TIENIL-3-CARBOXAMIDAS	

REIVINDICACIONES

1.- 2-Halógenofuril/tienil-3-carboxamidas de la fórmula (I)



en la que

- A** significa O (oxígeno) o S (azufre),
Hal significa halógeno,
R significa hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alquilsulfinilo con 1 a 6 átomos de carbono, alquilsulfonilo con 1 a 6 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono; halógenoalquilo con 1 a 6 átomos de carbono, halógenoalquilitio con 1 a 4 átomos de carbono, halógenoalquilsulfinilo con 1 a 4

átomos de carbono, halógenoalquilsulfonilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógeno-alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógenocicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono con, respectivamente, 1 hasta 9 átomos de flúor, de cloro y/o de bromo; formilo, formil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (alquilo con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, (alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono; halógeno-(alquilo con 1 a 3 átomos de carbono)carbonil-alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, halógeno-(alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono)

Expediente No		06077162	No de Folio
Item		No de Unidades	
1	CD		
2	DVD		
3	REVISTA		
4	LIBRO		
5	PERIODICO		
6	DISQUETES		
7	SOBRE DE MANILA		
8	SOBRE BLANCO TAMAÑO CARTA	1	
9	SOBRE BLANCO TAMAÑO OFICIO		
10	OTROS:		

Observaciones:

Arce f. nom

283
255

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Rad: 06-077162-00000-0000

Fec: 2008-08-04 18:04:23 Dep. 2020 NUECREACIONES

Tel. 11 PATENTEYU
Bre: 378 PASERACIONAL

NIT : 800176089-2 Act 411 PRESENTACION Folio: 233

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 06 - 55,827
FECHA : JULIO 24 DE 2006

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	55274905	24/07/2006	59,866,320.00

***** CONCEPTO *****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	463,000.00
	TOTAL :	463,000.

SOM: CUATROCIENTOS SESENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

06 12549-841-075-6

256

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT

PATENTE DE INVENCION ☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente ☒
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☒
- ◆ Descripción de la invención ☒
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes ☒
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☒

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

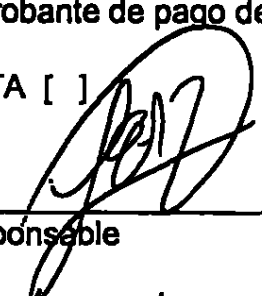
INCOMPLETA ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

Firma Responsable 

Fecha Agosto 4/06

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

257

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
FERRERO EMILIO
Apoderado(a) y/o Representante de
BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT

REFERENCIA	Radicación No.	6 77162
	Solicitud internacional	EP2005/000629
	Fecha inicio fase nacional	06/09/2006
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	10490

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No.10 de 2001.


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 15 SET. 2006
adpall

150906.